

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 214**

51 Int. Cl.:

C08K 5/19 (2006.01)

C08L 95/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2009 E 09721148 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014 EP 2245090**

54 Título: **Composición que comprende un tensioactivo para betunes asfálticos**

30 Prioridad:

20.02.2008 FR 0800928

21.05.2008 FR 0853294

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.01.2015

73 Titular/es:

CECA S.A. (50.0%)
89, Boulevard National
92250 La Garenne Colombes, FR y
EIFFAGE TRAVAUX PUBLICS (50.0%)

72 Inventor/es:

GILLET, JEAN-PHILIPPE;
JORDA, ERIC;
BARRETO, GILLES y
GONZALEZ LEON, JUAN ANTONIO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 526 214 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición que comprende un tensioactivo para betunes asfálticos

La presente invención se refiere a una composición que comprende un tensioactivo particular, a un procedimiento de preparación de dicho tensioactivo y a las aplicaciones de este tensioactivo y de estas composiciones especialmente en productos bituminosos.

Más particularmente, se refiere a composiciones bituminosas, por ejemplo en forma de emulsiones o de composiciones anhidras, que comprenden dichas composiciones, para la realización de diversos enlucidos, por ejemplo los enlucidos para impermeabilización de techos y los enlucidos superficiales, o también para la realización de superficies de carreteras, por ejemplo del tipo de recubrimientos en frío, o también para los ligantes anhidros tales como los recubrimientos en caliente, los enlucidos con betún asfáltico fluidificado.

En el marco de la presente invención, se entiende por betún asfáltico, productos o ligantes bituminosos o más simplemente ligante, el betún asfáltico natural y los betunes asfálticos derivados de un aceite mineral y las mezclas que resultan de los mismos. Los betunes asfálticos obtenidos por craqueo y los alquitranes se consideran también en la presente memoria como productos bituminosos en el sentido de la presente invención, así como las mezclas que pueden resultar de los mismos. Los residuos de destilación a vacío, de destilación, de precipitación (como por ejemplo, en propano), los betunes asfálticos soplados son ejemplos que se consideran dentro del alcance de esta invención.

Se consideran igualmente los ligantes para carreteras sintéticos o de origen vegetal que contienen resinas naturales modificadas o no, en mezcla con aceites de origen vegetal o sus derivados. Se consideran igualmente en esta memoria los betunes asfálticos diluidos con disolventes derivados del petróleo, los betunes asfálticos diluidos con aceites vegetales, así como las emulsiones bituminosas.

Tales productos o ligantes bituminosos se pueden utilizar como tales, por ejemplo, para su utilización como enlucidos de impermeabilización para los techos o como capas de adherencia para redes viarias. Alternativamente, se pueden mezclar con materias minerales, por ejemplo en forma de granulados, tales como arena, gravillas, etc.

Así pues, en el campo de la industria viaria se distinguen varias técnicas de preparación de materiales bituminosos para carreteras:

- las técnicas denominadas en frío, se basan en la utilización de emulsiones de betún asfáltico como ligante. El betún asfáltico se dispersa entonces en fase acuosa por acción mecánica en presencia de tensioactivos. Estas técnicas permiten utilizar el ligante y los granulados a temperaturas inferiores a 100 °C y lo más a menudo a temperatura ambiente.

- las técnicas denominadas en caliente, utilizan un ligante anhidro. El ligante se hace o se mantiene fluido en general por calentamiento a más de 100 °C. Entre estas técnicas, existen aquellas en las que los granulados utilizados se calientan y se secan a una temperatura elevada antes del contacto con el ligante. Un recubrimiento puede tener lugar a una temperatura alrededor de 140 °C o más, dependiendo de las características del ligante, en cuyo caso se habla de recubrimientos en caliente. En las técnicas con ligante anhidro se pueden citar también los enlucidos con betún asfáltico fluidificado o fluxado, en las que el betún asfáltico se hace fluido por la adición de un "diluyente" eventualmente secante.

- las técnicas denominadas templadas que permiten realizar las operaciones descritas anteriormente a temperaturas inferiores a las utilizadas para las técnicas en caliente para obtener recubrimientos templados. Aquí también se pueden distinguir las técnicas que emplean temperaturas superiores a 100 °C y las que emplean temperaturas inferiores a 100 °C, es decir, aquellas para las que es necesario un aporte de energía térmica para la producción del material viario que permita la presencia de agua líquida en una de las etapas del procedimiento.

- las técnicas que utilizan polímeros que se pueden añadir al betún asfáltico con el fin de obtener productos bituminosos con mejores propiedades mecánicas. Estos productos bituminosos modificados por los polímeros se utilizan en la construcción de carreteras, vías urbanas, aeropuertos, así como para la impermeabilización utilizando, por ejemplo, las técnicas mencionadas anteriormente. Los polímeros son moléculas grandes formadas por enlaces químicos covalentes entre varias unidades repetidas o monómeros. Generalmente es necesaria la modificación de los betunes asfálticos con polímeros de fuertes masas molares (al menos 10.000 g/mol) para mejorar las propiedades mecánicas del producto bituminoso. La modificación de los betunes asfálticos por los polímeros permite aumentar la flexibilidad a baja temperatura y aumentar el punto de reblandecimiento a alta temperatura. Esto permite igualmente aumentar la cohesión y el módulo del betún asfáltico, así como los de los materiales viarios, aumentando así la resistencia a la formación de roderas.

Cualquiera que sea la técnica utilizada entre las diferentes técnicas descritas anteriormente, generalmente es útil asociar la composición bituminosa con un aditivo seleccionado en función de la aplicación deseada.

Así pues, en las técnicas que utilizan emulsiones de betún asfáltico, se distinguen principalmente dos tipos de aplicación:

- las técnicas de recubrimiento, de las que se pueden citar, por ejemplo, entre las más utilizadas, las "grava-emulsiones", los "recubrimientos fundidos en frío" (ECF), los "recubrimientos densos en frío",

5 - las técnicas de extensión principalmente con los "enlucidos superficiales" y las "capas de adherencia".

Es sabido que para preparar una buena emulsión de extensión, se necesita una emulsión de ruptura rápida con el fin de que se desestabilice muy rápidamente después de la pulverización. Se necesita también una emulsión estable durante el almacenaje para evitar la ruptura en los tanques o en los camiones y con una buena adhesividad sobre todos los tipos de granulados y soportes.

10 Por regla general, las emulsiones que responden a estos criterios son emulsiones catiónicas utilizadas a un pH inferior a 7 y que dan una buena adhesividad sobre la mayor parte de los granulados disponibles. Los emulsionantes utilizados generalmente para estas técnicas de extensión son por lo tanto los tensioactivos catiónicos de tipo poliaminas, amidoaminas e imidazolininas sobre cadenas grasas (de 12 a 22 átomos de carbono) salificados con ácidos fuertes y más generalmente con ácido clorhídrico.

15 Así pues, los tensioactivos utilizados comúnmente para las emulsiones de las técnicas de extensión no siempre son satisfactorios en lo que se refiere a su inocuidad frente al medio ambiente. En efecto, estos tensioactivos pueden presentar cierta toxicidad y no son de origen renovable en un 100 %.

20 El documento FR 2869910 A1 describe tensioactivos obtenidos a partir de alcoholes grasos derivados de los triglicéridos que constituyen los aceites vegetales. Sin embargo, este documento indica que los tensioactivos obtenidos a partir de ácidos grasos derivados de vegetales no permiten obtener emulsiones bituminosas estables. Además, el tensioactivo descrito en el documento FR 2869910 A1 es de una eficacia moderada. Como demuestran las dosis recomendadas en los ejemplos de este documento, es necesario pasar por una etapa de purificación muy complicada industrialmente y sobre todo muy costosa para poder reducir las dosis a aproximadamente 0,25 %.

En las técnicas en caliente que utilizan un ligante anhidro, se distinguen principalmente dos tipos de aplicación:

25 - los recubrimientos en caliente,

- los enlucidos con betún asfáltico fluidificado o fluxado.

30 En estas técnicas, es necesario a menudo mejorar la adhesividad del betún asfáltico sobre los granulados para aumentar las características mecánicas del revestimiento viario final y principalmente la resistencia al agua. En efecto, una buena adhesividad entre la composición bituminosa y los granulados asegura también una buena cohesión de los granulados entre sí, y dicha cohesión es necesaria para asegurar a la vez una buena resistencia de la superficie de carreteras, pero igualmente para conferirle la capacidad de absorber ligeras deformaciones, tales como dilataciones, los pasos repetidos de pesos pesados, etc., sin provocar roturas ni formación de roderas u otras deformaciones indeseables del revestimiento viario.

35 Se conocen aditivos destinados a promover la adhesividad entre las composiciones bituminosas y los granulados minerales. Se les llama de forma genérica "activadores de adhesividad". Estos aditivos son generalmente tensioactivos aniónicos, catiónicos o anfóteros, como por ejemplo los que contienen grupos químicos funcionales de aminas, amidoaminas, imidazolininas, ésteres fosfóricos, ácidos grasos y mezclas de estos productos. En función de los granulados utilizados para la realización de la superficie de carreteras y del grado de exigencia de esta última, se eligen el tensioactivo o los tensioactivos más apropiados. Sin embargo, los tensioactivos conocidos como activadores de adhesividad no siempre son satisfactorios. Así, los productos aminados conocidos son, por ejemplo muy sensibles a la naturaleza de los granulados y, a menudo requieren una adaptación de la fórmula para cada cambio en la naturaleza de los granulados.

45 En las técnicas denominadas templadas, se pueden distinguir las técnicas que emplean temperaturas superiores a 100 °C y las que emplean temperaturas inferiores a 100 °C, es decir, aquellas para las que es necesario un aporte de energía térmica para la producción del material viario que permita la presencia de agua líquida en una de las etapas del procedimiento. En todos los casos, el hecho de bajar las temperaturas de los recubrimientos con respecto a los recubrimientos en caliente, los granulados y eventualmente el betún asfáltico con respecto a las técnicas que utilizan el ligante anhidro permite reducir el consumo de energía pero lleva a problemas de recubrimiento, de adhesión, de fluidez del recubrimiento así como de las propiedades resultantes, como la cohesión, la resistencia a la formación de roderas.

50 Así pues, los documentos US 5.910.212A y WO 1997/020890 describen la utilización de un ligante bituminoso duro combinado con una mezcla entre un ligante bituminoso blando y los granulados: sin embargo, en estos casos, la penetración final del ligante compuesto duro - blando sigue siendo bastante elevada porque es preciso emplear un ligante blando para conseguir recubrir con éxito los granulados.

El documento US 2005/0076810 describe la utilización de un aditivo con alta capacidad de desorción: sin embargo, en este caso, una vez evaporada el agua, ya no está asegurada la fluidez.

5 El documento EP 1.469.038 describe que una parte de los granulados se calienta y se seca y se mezcla con el betún asfáltico, y después se mezcla a continuación con los granulados húmedos. El documento US 2006/0236614 describe que los granulados se secan y se mezclan con el betún asfáltico, caracterizándose la etapa de secado en que una parte de la fracción de agua inicial presente en los granulados permanece: en este caso igualmente, una vez evaporada el agua, la fluidez ya no está asegurada.

10 El documento US 6.588.974 describe la utilización de parafinas de Fischer-Tropsch añadidas al betún asfáltico: si la temperatura del betún asfáltico que contiene la parafina o la temperatura del recubrimiento desciende por debajo de la temperatura de cristalización de la parafina en el betún asfáltico, la fluidez se ve afectada negativamente.

15 En lo que se refiere a las técnicas que utilizan la adición de polímeros, es sabido que es difícil incorporar polímeros en el betún asfáltico, incluso a las dosis bajas utilizadas normalmente (por ejemplo, de 3 a 6 %). La compatibilidad entre el polímero y el betún asfáltico es parcial, lo que da lugar habitualmente a una separación de fases con el tiempo. Además los procedimientos de mezcla requieren altas temperaturas, largos tiempos de mezclado en condiciones severas de agitación a causa de la fuerte viscosidad de los polímeros, para obtener una buena dispersión del polímero en el betún asfáltico. Las temperaturas necesarias generalmente son superiores a las utilizadas para el almacenaje y la utilización de los betunes asfálticos no modificados.

20 Por ejemplo, el documento US 5.618.862 describe un ejemplo en el que la dispersión de un copolímero de estireno-butadieno que tiene una masa molar de 100.000 dalton a una dosis de 3,5 % en un betún asfáltico de penetración de 80/100 tarda 2,5 horas a 175 °C. Para este tipo de betún asfáltico, una temperatura típica de almacenaje es de 140 °C a 160 °C.

25 La dispersión del polímero a alta temperatura también puede llevar consigo una degradación de las propiedades del betún asfáltico con aceleración de su oxidación. La adición de un agente de reticulación, tal como los compuestos que contienen azufre, es habitual para la producción de los betunes asfálticos modificados con polímeros, de manera que se aumente aún más la masa molar del polímero con formación de una red química entre las moléculas de polímero preexistentes. Dichas redes aumentan la viscosidad pero evitan la separación de fases. Sin embargo, la utilización de compuestos de azufre a alta temperatura plantea problemas importantes de seguridad.

Las dificultades mencionadas antes hacen que estos procedimientos sean accesibles únicamente para las refinerías y constructoras viarias de gran tamaño, que son las únicas que pueden realizar las inversiones necesarias.

30 En efecto, la utilización de betunes asfálticos modificados con polímeros con vistas a la fabricación de mezclas bituminosas necesita generalmente, modificar el procedimiento de producción en comparación con los utilizados con los betunes asfálticos puros. En el caso de las emulsiones, por ejemplo, la utilización de polímeros puede limitar el grado de betún asfáltico utilizable puesto que al tener lugar la emulsificación en presencia de agua líquida, la temperatura de introducción del betún asfáltico es limitada.

35 En el caso de los recubrimientos en caliente, son necesarias temperaturas más altas de fabricación, extensión y compactación cuando se utilizan betunes asfálticos modificados con polímeros. La viscosidad más alta del betún asfáltico modificado con polímeros en comparación con la del betún asfáltico puro también puede causar problemas de procedimiento cuando la temperatura mantenida es inferior a 100 °C y superior a la temperatura ambiente, y estos problemas están relacionados con la limitación de fluidez del producto bituminoso.

40 Por lo tanto, sería particularmente interesante disponer de un aditivo que permitiera la modificación del betún asfáltico con polímeros sin un aumento significativo de la temperatura en comparación con el betún asfáltico puro, obteniéndose de este modo un aumento de las características mecánicas del producto bituminoso resultante.

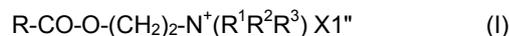
45 Se ha descubierto en la presente solicitud que es posible obtener tensioactivos, obtenidos a partir de ácidos grasos presentes de forma natural en los vegetales, y que, según un procedimiento de preparación que minimiza los efluentes y los costes energéticos, estos tensioactivos son utilizables y particularmente eficaces en las técnicas de preparación de los materiales viarios bituminosos descritos anteriormente.

En particular, en el procedimiento de la invención, los productos de partida son materias primas derivadas de la biomasa. Las composiciones a base de un tensioactivo de este tipo son biodegradables y permiten fabricar productos bituminosos, bajo la forma emulsionada o no, particularmente ventajosos.

50 Los tensioactivos según la invención y las composiciones que los contienen son particularmente eficaces en las emulsiones bituminosas utilizadas en las técnicas denominadas en frío de preparación de los productos viarios, en los ligantes anhidros bituminosos de las técnicas denominadas en caliente, en las técnicas denominadas templadas y en las técnicas que utilizan la adición de polímeros.

55 Así pues, y según un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición bituminosa que comprende al menos un ligante bituminoso y al menos una composición que comprende:

i) de 50 % a 100 % en peso, con respecto al peso total de dicha composición, de un tensioactivo de la siguiente fórmula (I):



en la que:

5 R es una cadena hidrocarbonada de C₄-C₃₂, preferiblemente de C₇-C₂₁, saturada o insaturada, lineal o ramificada, eventualmente hidroxilada,

R¹, R² y R³ representan cada uno, independientemente uno de otro, un radical alquilo de C₁-C₄,

X1 es un radical halógeno o mesilo,

ii) de 0 a 15 % en peso con respecto al peso total de dicha composición, de HX1,

10 iii) de 0 a 40 % en peso, con respecto al peso total de dicha composición, de un ácido graso de la fórmula (III) R-CO-OH, y

iv) de 0 a 40 % en peso, con respecto al peso total de dicha composición, del compuesto de la fórmula (IV) HO-(CH₂)₂-N⁺(R₁R₂R₃)X1⁻;

composición en la que i) + ii) + iii) + iv) representa el 100 % en peso del peso total de la composición.

15 Por halógeno, se entiende en el sentido de la presente solicitud, un átomo de bromo (Br), de cloro (Cl), de flúor (F) o de yodo (I).

Por alquilo de C₁-C₄, se entiende en el sentido de la presente solicitud, un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, con preferencia un radical metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo y sec-butilo, con más preferencia un radical metilo, etilo, n-propilo, n-butilo y sec-butilo, y de manera muy preferida metilo o etilo.

20

Preferiblemente, R¹, R² y R³ son idénticos.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de un tensioactivo de la fórmula (I) tal como se ha definido antes, caracterizado porque se hace reaccionar un ácido graso de la fórmula (III) tal como se ha definido antes R-CO-OH,

25 con el producto de reacción a) del compuesto de la fórmula (IV) tal como se ha definido antes, HO(CH₂)₂-N⁺(R₁R₂R₃)Cl⁻ y b) del ácido fuerte de la fórmula HX1, tal como se ha definido antes.

El procedimiento según la invención no necesita el empleo de reactivos tóxicos y no causa por lo tanto el vertido al medio ambiente de reactivos tóxicos en exceso.

30 Así pues, las composiciones según la invención comprenden al menos un tensioactivo de la fórmula (I) tal como se ha definido precedentemente.

Este tensioactivo se obtiene preferiblemente según el procedimiento de preparación descrito anteriormente.

En una forma de realización de la invención, X1 es el radical mesilo y R¹, R² y R³ son idénticos y representan cada uno el radical metilo.

35 Más precisamente, los ésteres grasos de colina se obtienen, de manera sorprendente, a partir de un ácido graso y de cloruro de colina con un ligero exceso molar de ácido graso/cloruro de colina. Por ligero exceso se entiende una relación molar de ácido graso/cloruro de colina comprendida entre 1 y 2, con preferencia comprendida entre 1 y 1,6.

Se añade un exceso de ácido prótico fuerte HX1, tal como ventajosamente ácido metanosulfónico, al cloruro de colina puro o en solución acuosa. La relación molar de ácido prótico fuerte/cloruro de colina generalmente está comprendida entre 1,05 y 1,6, preferiblemente entre 1,05 y 1,3.

40 En general y ventajosamente la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente y a presión atmosférica. A continuación se añade el ácido graso en ligero exceso, y se calienta el medio de reacción, típicamente a una temperatura comprendida entre 100 y 150 °C, preferiblemente entre 100 y 140 °C.

45 Como se verá más adelante, el éster o los ésteres grasos de colina no sólo se pueden obtener a partir de ácidos grasos monofuncionales, sino también a partir de ácidos grasos de tipos dímeros o trímeros. Los productos derivados de estas reacciones son nuevos y como tales forman parte de la presente invención.

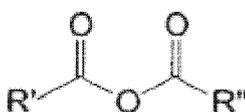
Con los ácidos grasos de tipos dímeros o trímeros, las condiciones de temperatura y de presión son como las descritas anteriormente.

En cambio, la relación molar de ácido graso dímero/cloruro de colina está ventajosamente comprendida entre 0,5 y 1 y preferiblemente entre 0,5 y 0,8, más preferiblemente entre 0,3 y 0,7, y de manera muy preferible, entre 0,3 y 0,6.

- 5 Cualquiera que sea el ácido graso utilizado, y con el fin de facilitar la eliminación del agua formada, se puede considerar operar a presión reducida, por ejemplo entre 10 mbar y 1000 mbar, con preferencia entre 30 mbar y 800 mbar. El producto de la reacción bruto no necesita purificación y se puede utilizar directamente en las aplicaciones de la presente invención.

En los procedimientos descritos anteriormente, también es posible utilizar, como fuente de colina, otros derivados de colina entre los que se pueden citar, de manera no limitativa, el hidróxido de colina y el hidrogenocarbonato de colina. Estos derivados se pueden utilizar puros o en forma de una solución acuosa.

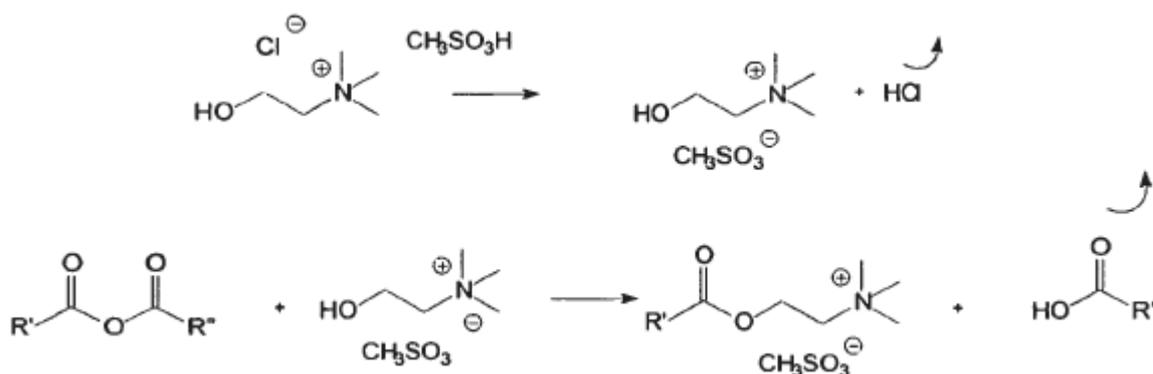
- 10 Del mismo modo, es posible utilizar un ácido prótico fuerte, como catalizador de la reacción, en forma pura o en forma de solución, por ejemplo en forma de solución acuosa. A título de ejemplo, se puede utilizar el ácido metanosulfónico en forma pura, también conocido como forma anhidra (AMSA, para ácido metanosulfónico anhidro) o asimismo en forma de solución acuosa en todas las proporciones, siendo particularmente preferida una solución acuosa al 70 % en peso de AMSA en agua. Se pueden utilizar igualmente mezclas de ácidos próticos.
- 15 Según otro aspecto, el procedimiento de preparación de los ésteres grasos de colina se puede llevar a cabo a partir de anhídridos mixtos de la siguiente fórmula:



- 20 en la que R' es el radical R definido anteriormente (resto de ácido graso o también resto de ácido graso de tipo dímero o trímero) y R'' es una cadena hidrocarbonada que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, saturada o insaturada, lineal o ramificada.

La reacción de esterificación a partir de los anhídridos mixtos se lleva a cabo generalmente a una temperatura entre 50 °C y 150 °C, y el ácido ligero que se forma se elimina ventajosamente del medio de reacción por técnicas convencionales, por ejemplo, por destilación a presión reducida. La relación molar de anhídrido mixto/cloruro de colina es en este caso ventajosamente próxima o igual a 1.

- 25 A título de ejemplo, se puede hacer un esquema de la preparación de un éster graso de colina a partir de cloruro de colina y de un anhídrido mixto en presencia de AMS, como sigue:



- 30 Los anhídridos mixtos que se pueden utilizar en la reacción descrita anteriormente o bien están disponibles comercialmente o bien se preparan fácilmente a partir de procedimientos conocidos o por adaptación de procedimientos conocidos por los expertos en la técnica, y por ejemplo:

- la reacción de un cloruro de ácido carboxílico sobre un ácido carboxílico.
- la reacción de un cloruro de ácido carboxílico sobre una sal de ácido carboxílico.
- la reacción de un anhídrido de ácido carboxílico sobre un ácido carboxílico.

Preferiblemente, R es una cadena derivada de ácidos grasos presentes en los aceites vegetales naturales.

- 35 A título de ejemplos de aceites vegetales naturales que pueden proporcionar ventajosamente ácidos grasos para preparar el tensioactivo según la invención, se pueden citar el aceite de colza, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de palma, aceite de ricino, y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, R es una cadena derivada de ácidos grasos seleccionados entre ácido oleico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido ricinoleico, ácido linoleico y mezclas de los mismos.

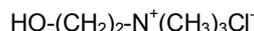
En una forma de realización de la invención, R representa un radical C_nH_{2n+x} , en el que $7 < n < 21$ y x es -2, 0 o 2. Preferiblemente, R se deriva del ácido oleico técnico.

5 Así pues, en una forma de realización de la invención, el tensioactivo presenta la siguiente fórmula (II):



10 Los ácidos grasos utilizados en el procedimiento según la invención se derivan de vegetales que son productos naturales y biodegradables. Por lo tanto, el vertido al medio ambiente de los excesos eventuales de los productos de partida no es dañino para el equilibrio del medio ambiente. Además, la extracción de estos ácidos grasos es sencilla y no necesita el uso de reactivos peligrosos o tóxicos ni de productos de síntesis.

El compuesto de la fórmula (IV) es con preferencia el cloruro de colina, de la siguiente fórmula:



Dicho producto es un producto natural, poco tóxico y biodegradable.

15 El ácido fuerte adecuado para el procedimiento según la invención es preferiblemente el ácido metanosulfónico (también denominado AMS). Dicho ácido es biodegradable.

En una forma preferida de realización de la invención, la composición según la invención comprende como tensioactivo de la fórmula (I) el mesilato de 9-octadecenoato de colina, obtenido a partir de cloruro de colina, de ácido metanosulfónico y de ácido oleico técnico según el procedimiento de la invención, como sigue:



20 Así pues, en una forma de realización de la invención, la composición, denominada "composición biodegradable" en lo sucesivo, comprende:

i) de 50 % a 100 % en peso, con respecto a la composición de mesilato de 9-octadecenoato de colina,

ii) de 0 a 15 % en peso, con respecto a la composición, de ácido metanosulfónico,

iii) de 0 a 40 % de ácido oleico residual, y

25 iv) de 0 a 40 % de mesilato de colina residual,

composición en la que i) + ii) + iii) + iv) representa el 100 % en peso del peso total de la composición.

El compuesto de la fórmula (I) o las composiciones biodegradables que comprenden al menos un compuesto de la fórmula (I) tales como las definidas anteriormente, se pueden incorporar en diversos productos bituminosos.

30 Así pues, un aspecto de la invención se refiere a una composición bituminosa, por ejemplo bajo la forma de emulsión que comprende al menos un ligante bituminoso y al menos un compuesto (o tensioactivo) de la fórmula (I) anterior, preferiblemente de la fórmula (II), o una composición biodegradable tal como la descrita anteriormente. Preferiblemente, el contenido en tensioactivo de la fórmula (I), con preferencia de la fórmula (II), en dicha composición, por ejemplo una emulsión, varía de 0,15 a 2,5 % en peso, con respecto al peso total de la composición o de la emulsión, respectivamente.

35 Las emulsiones se obtienen mediante adición de agua, preferiblemente en una cantidad entre 20 % y 60 % en peso de agua con respecto al conjunto (ligante bituminoso + compuesto de la fórmula (I) o composición biodegradable) es decir, la composición en forma anhidra.

Con preferencia, el contenido de ligante bituminoso en dicha composición varía de 45 % a 85 % en peso, preferiblemente de 60 % a 70 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

La composición bituminosa, especialmente cuando se trata de una emulsión bituminosa, puede comprender además al menos un co-tensioactivo seleccionado entre los tensioactivos aniónicos, los tensioactivos catiónicos, los tensioactivos no iónicos y mezclas de los mismos.

5 El pH de la fase acuosa preparada con el tensioactivo de la fórmula (I) o con la composición biodegradable según la invención, se puede ajustar entre 1,5 y 3,5 con un ácido fuerte o débil preferiblemente ácido clorhídrico. Sin embargo, se podría utilizar perfectamente este tensioactivo de la fórmula (I) o la composición biodegradable de la invención sin ajustar el pH de la fase acuosa.

10 La fase acuosa preparada de este modo se mezcla a continuación con el betún asfáltico o ligante bituminoso caliente (la temperatura se fija en función de las características reológicas del betún asfáltico) con ayuda de un dispositivo conocido por los expertos en la técnica para fabricar composiciones, en particular emulsiones, de betún asfáltico (molino coloidal, turbina, mezclador estático, por ejemplo). El tensioactivo de la fórmula (I) o la composición biodegradable se pueden introducir también en el ligante bituminoso antes de la emulsificación a una concentración que varía de 0,1 % a 1 % en peso, con respecto al peso de betún asfáltico, preferiblemente a una concentración que varía de 0,1 % a 0,5 % en peso, con respecto al peso de betún asfáltico.

15 Según el contenido de ligante bituminoso y las características reológicas de este ligante, la composición, y en particular, la emulsión, se podrá fabricar a presión. El contenido de ligante en la composición final, o respectivamente en la emulsión final, puede estar comprendido entre 45 % y 85 %, más generalmente entre 60 % y 70 %, en peso con respecto al peso de la emulsión final. Los ligantes bituminosos utilizados generalmente son betunes asfálticos nafténicos o parafínicos de penetrabilidad comprendida entre 70 y 220. Se pueden modificar por adición de polímeros para mejorar las características y eventualmente se pueden diluir por adiciones de fluidificantes derivados de petróleo o de origen vegetal. Pueden llevar aditivos para mejorar ciertas propiedades. La utilización de ligantes sintéticos o de origen vegetal no está fuera en absoluto de esta invención.

20 Dichas composiciones bituminosas, en particular emulsiones bituminosas, se pueden utilizar para la fabricación de diversos productos bituminosos, para aplicaciones de redes viarias o de enlucidos de impermeabilización, tales como por ejemplo enlucidos o capas de adherencia, recubrimientos almacenables abiertos, grava-emulsiones, o también recubrimientos densos en frío.

25 Así pues, un aspecto de la presente invención se refiere a un enlucido superficial o una capa de adherencia que comprende una composición o emulsión bituminosa tal como se ha descrito anteriormente. En tales enlucidos o capas de adherencia, el contenido de tensioactivo de la fórmula (I) en la composición, respectivamente en la emulsión, varía con preferencia de 0,15 % a 0,4 % en peso, con respecto al peso de la emulsión.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a recubrimientos almacenables abiertos, que comprenden una composición, en particular una emulsión bituminosa, tal como la descrita anteriormente. En dichos recubrimientos almacenables abiertos, el contenido de tensioactivo de la fórmula (I) en la composición (emulsión) varía preferiblemente de 0,4 % a 1 % en peso con respecto al peso de la composición.

35 Otro aspecto de la presente invención se refiere a grava-emulsiones, recubrimientos densos en frío, reciclado o recubrimientos fundidos en frío, que comprenden una composición, en particular una emulsión bituminosa tal como la descrita anteriormente. En tales grava-emulsiones, recubrimientos densos en frío, reciclado o recubrimientos fundidos en frío, el contenido de tensioactivo de la fórmula (I) en la composición (emulsión) bituminosa varía preferiblemente de 0,4 % a 2,5 % en peso, con respecto al peso de la composición.

40 Por supuesto, se puede considerar, sin salirse del alcance de la invención, la incorporación de una composición en el betún asfáltico antes de la emulsificación con esta misma composición como emulsionante o un emulsionante de naturaleza diferente para mejorar la puesta en emulsión del betún asfáltico y las propiedades de la emulsión durante la aplicación y especialmente la adhesividad del ligante sobre los granulados después de la ruptura. La cantidad introducida en el betún asfáltico será entonces del orden de 0,1 % a 0,5 % másico con respecto al betún asfáltico y la cantidad de emulsionante dependerá de la aplicación prevista.

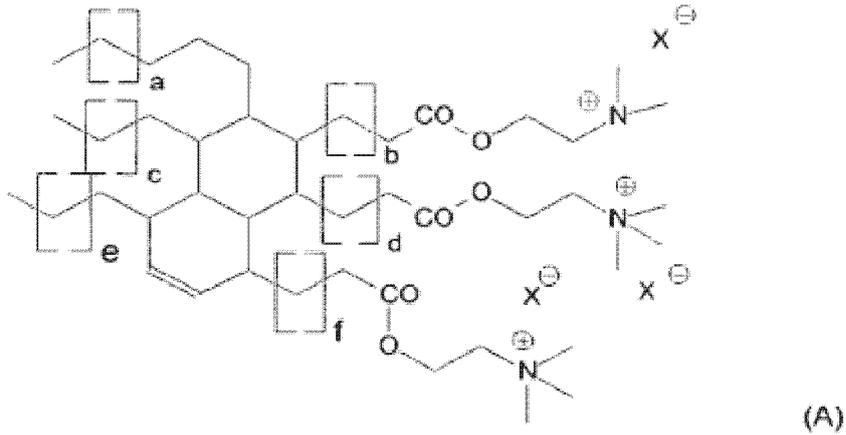
Otro aspecto de la invención es la utilización de un tensioactivo de la fórmula (I), preferiblemente de la fórmula (II), tal como se ha descrito anteriormente o de una composición biodegradable tal como la descrita anteriormente, como activador de la adhesividad en los ligantes para las aplicaciones viarias que utilizan ligantes anhidros.

Otro aspecto de la invención es una composición bituminosa que comprende:

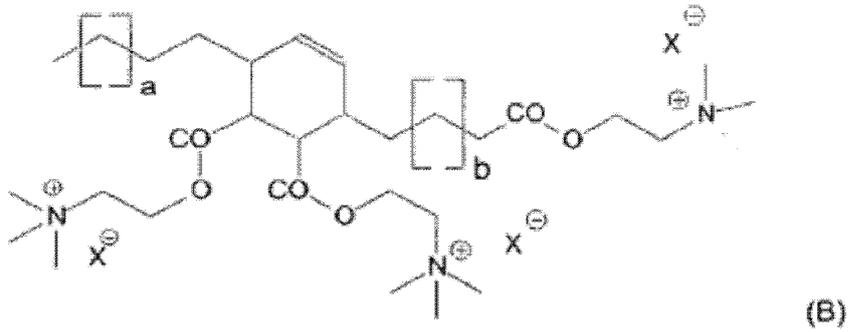
- 50 1) al menos un ligante bituminoso,
2) al menos un tensioactivo de la fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente,
o una composición tal como la descrita anteriormente,
sin adición de agua (es decir, no se trata de una emulsión).

Dicha composición bituminosa se denomina ligante bituminoso anhidro, en el texto que sigue de la presente memoria.

Otro aspecto de la invención se refiere a una composición a base de di-ésteres o tri-ésteres de colina, cuyos ejemplos de representación se dan a continuación con los triésteres de colina sobre la cadena de alquilo de 51 átomos de carbono (A) o de 19 átomos de carbono (B) sobre una base de ácido trímico de C_{54} o triácido carboxílico de C_{22} y los di-ésteres de colina sobre la cadena de alquilo de 34 átomos de carbono (C) o 19 átomos de carbono (D) sobre una base de ácido dímico de C_{36} y diácido carboxílico de C_{21} :

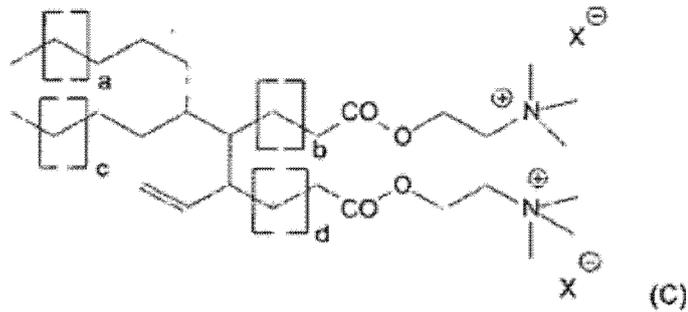


con $a + b + c + d + e + f = 30$, y $X1 = \text{halógeno, mesilo}$;

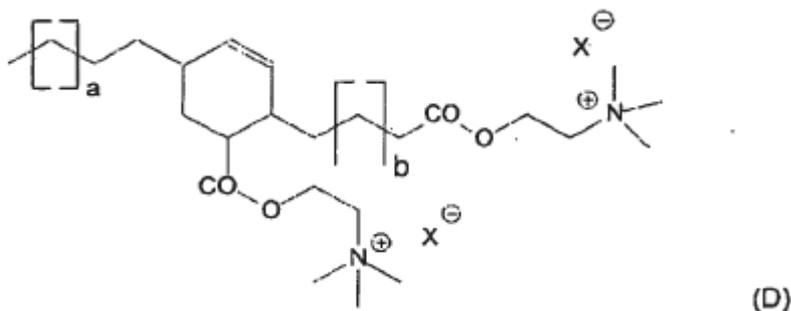


10

con $a + b = 8$ y $X1 = \text{halógeno, mesilo}$;



con $a + b + c + d = 20$, y $X1 = \text{halógeno, mesilo}$;



con $a + b = 8$ y $X1 = \text{halógeno, mesilo}$.

5 Estas composiciones a base de di-ésteres o tri-ésteres de colina son particularmente activas como activadores de adhesividad para el ligante en las aplicaciones de carreteras que utilizan ligantes anhidros. Estos compuestos A a D se pueden utilizar igualmente como tensioactivos en las emulsiones bituminosas descritas anteriormente.

10 Así pues, otro aspecto de la invención se refiere a la utilización de una composición bituminosa tal como la definida anteriormente, y en particular que comprende un tri-éster de colina sobre una cadena de alquilo de 51 átomos de carbono de la fórmula general (A), o un tri-éster de colina sobre una cadena de alquilo de 19 átomos de carbono de la fórmula general (B), o un di-éster de colina sobre una cadena de alquilo de 34 átomos de carbono de la fórmula general (C), o también un di-éster de colina sobre una cadena de alquilo de 19 átomos de carbono de la fórmula general (D), tales como se han definido anteriormente, en calidad de activadores de adhesividad para el ligante anhidro utilizado en las técnicas de preparación de materiales bituminosos para carreteras.

Por supuesto que también se pueden utilizar mezclas de dos o varios compuestos A a D, en todas las proporciones.

15 Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, estos productos se pueden obtener a partir de productos de partida esencialmente renovables y entonces será posible utilizar los productos de reacción brutos de la siguiente composición másica:

i) 50 % a 100 % de halogenuro o mesilato de di-éster o tri-éster graso de colina;

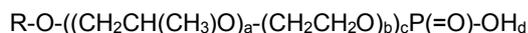
ii) 0 a 15 % de ácido de tipo $HX1$ ($X1 = \text{halógeno, mesilo}$);

iii) 0 a 40 % de poliácido graso residual; y

20 iv) 0 a 40 % de halogenuro o mesilato de colina residual;

en los cuales i) + ii) + iii) + iv) representa el 100 % en peso del peso total del producto de reacción bruto.

Estas composiciones a base de di-ésteres o de tri-ésteres se pueden combinar con un producto de la fórmula química



25 donde P representa el átomo de fósforo, c está comprendido entre 1 y 2, $c + d$ es igual a 3, a está comprendido entre 0 y 3, b está comprendido entre 0 y 6 y R representa una cadena hidrocarbonada que tiene 6 a 30 átomos de carbono; y así se obtiene una composición que está dentro del alcance de la presente invención.

30 Las composiciones o los componentes de estas composiciones cuando pueden existir en un estado separado según la invención, se pueden introducir en el ligante caliente a todos los niveles, juntos o de manera separada (en el tanque de betún asfáltico, por inyección en línea en el betún asfáltico, en el amasador que contiene los granulados, antes, durante o después de la adición del betún asfáltico, para una extensión antes, durante o después de la pulverización del ligante anhidro, o también antes, durante o después de la operación de emulsificación) en dosis másicas comprendidas entre 0,05 % y 2 % y preferiblemente entre 0,15 % y 0,5 % con respecto a la masa del betún asfáltico, y preferiblemente previamente a su aplicación.

35 Dichas composiciones no pierden su actividad incluso después de 7 días de almacenaje en caliente en mezcla con el ligante.

Encuentran una utilidad en todas las aplicaciones de betunes asfálticos, y en particular donde es deseable o necesaria una mejora de las propiedades adhesivas del ligante frente al granulado o al soporte mineral sobre el que se extiende.

Estas aplicaciones son, por ejemplo las capas de adherencia, los recubrimientos en caliente, los recubrimientos de betún asfáltico fluidificado o fluxado, los recubrimientos con betún asfáltico espumado, los enlucidos superficiales de betún asfáltico fluidificado o fluxado.

5 Los ligantes anhidros afectados son por regla general betunes asfálticos nafténicos o parafínicos de penetrabilidad comprendida entre 10 y 220. A veces se utilizan betunes asfálticos más duros o más blandos, o ligantes sintéticos o vegetales y no hay ninguna desviación en absoluto del alcance de la invención por la utilización de tales ligantes. Se pueden modificar mediante la adición de polímeros para mejorar las características mecánicas y eventualmente se pueden diluir mediante adiciones de fluidificantes derivados de petróleo o de origen vegetal de los cuales se citan muchos ejemplos en la patente FR 2.879.611. Estos fluidificantes pueden ser "secantes", como los descritos por 10 ejemplo en la patente FR 2.768.150.

La sustitución, en las técnicas citadas, cuando es pertinente, de la totalidad o parte de los granulados frescos por agregados de recubrimiento (definidos, por ejemplo, en la norma AFNOR XP P98-135 de diciembre de 2001) en el marco de las operaciones de reciclado no se saldría en absoluto del alcance de la presente invención.

15 Para bajar las temperaturas en los recubrimientos de carreteras que incluyen una etapa de mezcla de betún asfáltico y granulados, se ha encontrado en esta solicitud de manera sorprendente que es ventajoso utilizar una composición bituminosa según la invención que comprende:

- i) al menos un ligante bituminoso,

- ii) al menos un tensioactivo de la fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente

y/o

20 al menos una composición biodegradable tal como se ha descrito anteriormente, y

-iii) al menos un aditivo seleccionado entre:

- A1: el producto cuya fórmula química es $R-O-((CH_2CH(CH_3)O)_a-(CH_2CH_2O)_b)_cP(=O)-OH_d$ siendo P el átomo de fósforo, c comprendido entre 1 y 2, $c + d$ igual a 3, a comprendido entre 0 y 3, b comprendido entre 0 y 6 y representando R una cadena hidrocarbonada que tiene de 6 a 30 átomos de carbono,
- 25 ➤ B1: el producto de la reacción de (di)alqu(en)ilfenoles sobre aldehídos, teniendo los aldehídos de 1 a 10 átomos de carbono y más particularmente de 1 a 5 átomos de carbono, y más particularmente el paraformaldehído o el acetaldehído, seguido de una (poli)etoxilación y/o (poli)oxipropilación, teniendo los grupos alqu(en)ilo entre 1 y 50 átomos de carbono, y preferiblemente entre 2 y 20 átomos de carbono, y más particularmente de 3 a 12 30 átomos de carbono, y pudiendo ser idénticos o diferentes en el caso de dialqu(en)ilfenoles, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 45 g/mol e inferior a 20.000 g/mol, variando el número de unidades fenólicas del producto A B1 entre 3 y 50,
- C1: copolímero de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano-epiclorhidrina (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 45 g/mol e inferior a 20.000 g/mol,
- 35 ➤ D1: copolímero de bis(4-hidroxifenil)etano-epiclorhidrina (poli)etoxilado y/o (poli)oxipropilado, teniendo la parte formada por (poli)etoxilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 45 g/mol e inferior a 20.000 g/mol,
- E1: copolímero de bis(4-hidroxifenil)metano-epiclorhidrina (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 45 g/mol e inferior a 40 20.000 g/mol,
- F1: el producto de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación de un ácido alquildicarboxílico o mezcla de ácidos alquildicarboxílicos, teniendo los grupos alquilo entre 1 y 20 átomos de carbono y preferiblemente entre 1 y 10, teniendo el conjunto de las partes formadas por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior a 100 g/mol e inferior a 20.000 g/mol,
- 45 ➤ G1: el producto de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación de un ácido graso cuyo número de átomos de carbono está comprendido entre 10 y 30, y más particularmente sobre el ácido graso de aceite de resina, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior a 100 g/mol e inferior a 20.000 g/mol,
- H1: el producto de la reacción entre el producto B1 y la mezcla de los productos F1 y G1,
- 50 ➤ I1: sal de ácido alqu(en)il(aril)sulfónico y alqu(en)il(aril)amina, teniendo las unidades alqu(en)il(arilo) un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 30, y más particularmente la sal de ácido dodecylbencenosulfónico y amina de sebo, así como la sal de ácido dodecylbencenosulfónico y ciclohexilamina,

➤ J1: sal de ácido alqu(en)il(aril)sulfónico y morfolina o pirazina o pirazolona o pirazolona o piridina o piridona o pirimidina o pirrol o pirrolidina o pirrolidona o pirrolina o toluidina o imidazol o indol o indolina u oxindol, teniendo las unidades alqu(en)il(arilo) un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 30, y más particularmente la sal de ácido dodecibencenosulfónico y morfolina,

5 ➤ K1: copolímero o copolímeros de óxido de etileno - óxido de propileno, estadísticos o en bloques, de masa molar comprendida entre 500 g/mol y 20.000 g/mol, de relación másica (óxido de etileno sobre el copolímero) comprendida entre 1 % y 70 %, solos o en mezcla con otros miembros de esta clase.

El contenido de aditivo A1, B1, C1, D1, E1, F1, G1, H1, I1, J1, K1 en dicha composición bituminosa puede variar de 0,05 % a 1 % en peso, con respecto al peso del ligante bituminoso.

10 Alternativamente, la composición puede comprender un compuesto de la fórmula (A) y/o (B) y/o (C) y/o (D) y/o uno o varios productos de reacción brutos descritos anteriormente que contienen una de estas composiciones (A), (B), (C), (D), tales como los descritos anteriormente en lugar de o además del tensioactivo de la fórmula (I) y/o de la composición biodegradable.

15 Con preferencia, el contenido de aditivo o aditivos utilizados de fórmula (I), (A), (B), (C), (D), A1, B1, C1, D1, E1, F1 G1, H1, I1, J1, K1 en las composiciones bituminosas varía de 0,05 a 1 % en peso, con respecto al peso del ligante bituminoso.

La composición puede comprender además al menos un activador de adhesividad convencional con un contenido en dicha composición bituminosa comprendido entre 0,05 % a 1 % en peso, con respecto al peso del ligante bituminoso.

20 Además, se puede añadir agua, en las proporciones descritas anteriormente con el fin de obtener emulsiones bituminosas que comprenden al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos A a D definidos anteriormente.

25 Las composiciones o los componentes de estas composiciones cuando pueden existir en un estado separado según la invención, se pueden introducir en el ligante caliente a todos los niveles, juntos o de manera separada en forma sólida, líquida, dispersada especialmente en agua, en solución especialmente con agua, por ejemplo en el tanque de betún asfáltico, por inyección en línea en el betún asfáltico, en el amasador que contiene los granulados, antes, durante o después de la adición del betún asfáltico.

30 No se saldría del alcance de la presente invención en el caso en que se utilicen las composiciones bituminosas descritas anteriormente como ligantes bituminosos con los procedimientos conocidos por los expertos en la técnica para mezclar granulados y ligantes bituminosos.

No se saldría del alcance de la presente invención en el caso en que el betún asfáltico se modifique por adición de polímeros para mejorar las características mecánicas o por adición de activadores de adhesividad, generalmente tensioactivos aniónicos, catiónicos o anfóteros, como por ejemplo aquellos que contienen grupos químicos funcionales de aminas, amidoaminas, imidazolininas, ésteres fosfóricos, ácidos grasos y mezclas de estos productos.

35 Otros ejemplos posibles de aditivos que se pueden añadir a los betunes asfálticos se seleccionan por ejemplo entre las parafinas Fischer-Tropsch descritas en el documento US 6.588.974, los ésteres de ácidos grasos y de ceras funcionalizadas, así como las dialquildiamidas descritas por ejemplo en el documento WO 2007/073378, los fluidificantes, los polímeros convencionales, tales como polibutadieno, poliisopreno, policloropreno, y las versiones hidrogenadas de los mismos, poliisobutileno, copolímeros de bloque de polibutadieno y de isopreno con estireno, así
40 como sus versiones hidrogenadas tales como el poli estireno-b-butadieno (SB), el poli estireno-b-butadieno-b-estireno (SBS), el poli estireno-b-isopreno-b-estireno (SIS), los poli estireno-b-(isopreno-estadístico-butadieno)-b-estireno o poli estireno-b-isopreno-b-butadieno-b-estireno (SIBS), el SBS hidrogenado (SEBS), el poli estireno-b-butadieno-b-metacrilato de metilo (SBM), así como su versión hidrogenada (SEBM), el poli metacrilato de metilo-b-acrilato de butilo-b-metacrilato de metilo (MAM), el poli estireno-b-acrilato de butilo-b-estireno (SAS), los copolímeros estadísticos de butadieno con estireno (SBR) y acrilonitrilo (NBR) y las versiones hidrogenadas de los mismos, los
45 cauchos de butilo o halogenados, los polietilenos, los polipropilenos, los copolímeros de etileno-alcohol vinílico, los copolímeros de etileno-propileno y de etileno-propileno-dieno (EPDM), los copolímeros de etileno con monómeros acrílicos y vinílicos tales como los copolímeros de etileno y acetato de vinilo, los copolímeros de etileno, acetato de vinilo, y anhídrido maleico, disponibles de la compañía ARKEMA bajo el nombre comercial OREVAC[®], los
50 copolímeros de etileno, éster acrílico, los copolímeros de etileno, éster acrílico, anhídrido maleico, los copolímeros de etileno, éster acrílico, éster acrílico funcional como el acrilato o metacrilato de glicidilo, disponibles de la compañía ARKEMA bajo el nombre comercial LOTADER[®], los polímeros o copolímeros acrílicos soplados como las resinas a base de ésteres metacrílicos tales como el poliácrilato de butilo y sus copolímeros con el estireno, u otros monómeros acrílicos o vinílicos, así como sus mezclas, los aceites de origen vegetal o mineral y sus derivados, el
55 ácido polifosfórico, el ácido ortofosfórico, el ácido pirofosfórico.

Otro aspecto de la invención se refiere a una composición bituminosa que comprende:

- i) al menos un ligante bituminoso,
 - ii) al menos un tensioactivo de la fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente
- y/o

una composición biodegradable tal como la descrita anteriormente, y

- 5 - iii) al menos un componente capaz de formar una red supramolecular,
- iv) y eventualmente uno o varios componentes A1, B1, C1, D1, E1, F1, G1, H1, I1, J1, K1.

Alternativamente, la composición puede comprender un compuesto de la fórmula (A) y/o (B) y/o (C) y/o (D) y/o uno o varios productos de reacción brutos descritos anteriormente que contienen una de estas composiciones (A), (B), (C), (D) tales como se han descrito anteriormente en lugar de o además del tensioactivo de la fórmula (I) y/o de la composición biodegradable.

10

Además, se puede añadir agua, en las proporciones descritas anteriormente con el fin de obtener emulsiones bituminosas que comprenden al menos un componente capaz de formar una red supramolecular.

De manera sorprendente la composición bituminosa de la invención presenta mejores propiedades mecánicas en comparación con las que utilizan el betún asfáltico puro y también en los productos bituminosos que utilizan esta composición bituminosa, como por ejemplo los recubrimientos para el área de carreteras, aeropuertos, vías urbanas, las capas de adherencia, los enlucidos superficiales, la impermeabilización así como las aplicaciones que utilizan adhesivos bituminosos.

15

La presente invención tiene la ventaja de que la mezcla entre el polímero supramolecular y el betún asfáltico se efectúa a una temperatura idéntica a aquella a la que se almacena el betún asfáltico puro. La incorporación del polímero se facilita en gran medida gracias a su baja viscosidad a alta temperatura. Se consiguen mejoras sustanciales en temperatura, tiempo de mezcla, energía de mezcla, para dispersarlo en el betún asfáltico, en comparación con los betunes asfálticos modificados por polímeros estándar.

20

La dosis de polímero supramolecular en las composiciones bituminosas de la presente invención está comprendida en el intervalo de 0,05 % a 20 % en masa con respecto al betún asfáltico.

Preferiblemente, el contenido de aditivo utilizado de la fórmula (I), (A), (B), (C), (D), A1, B1, C1, D1, E1, F1, G1, H1, I1, J1, K1 en las composiciones bituminosas está comprendido entre 0,05 % y 1 % en peso, con respecto al peso del ligante bituminoso.

25

No se saldría del alcance de la presente invención por la adición a la composición bituminosa de activadores de adhesividad, generalmente tensioactivos aniónicos, catiónicos o anfóteros, como por ejemplo aquellos que contienen grupos químicos funcionales de aminas, amidoaminas, imidazolinas, ésteres fosfóricos, ácidos grasos y mezclas de estos productos.

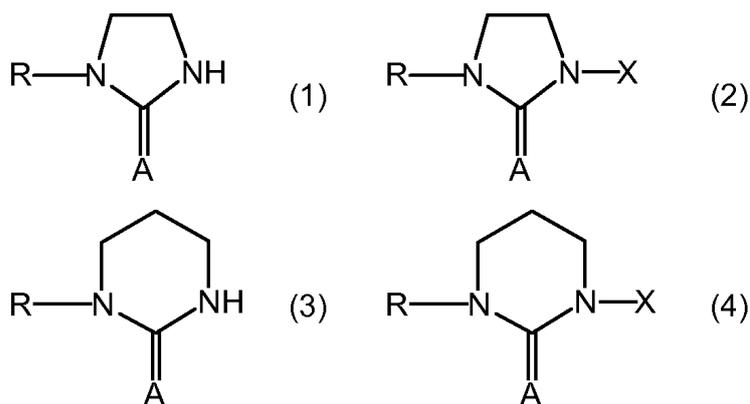
30

Los componentes, composiciones o los componentes de estas composiciones cuando pueden existir en un estado separado según la invención, se pueden introducir en el ligante caliente a todos los niveles, juntos o de manera separada, en forma sólida, líquida, dispersada especialmente en agua, en solución especialmente con agua: en el tanque de betún asfáltico, por inyección en línea en el betún asfáltico, en el amasador que contiene los granulados antes, durante o después de la adición del betún asfáltico.

35

Preferiblemente, la composición bituminosa descrita en la presente invención contiene como polímero supramolecular el resultado de la reacción entre:

(1a) un grupo funcional de fórmula (1) a (4):



donde

A = oxígeno, azufre o NH, preferiblemente oxígeno;

X = cualquier grupo, por ejemplo una cadena grasa sustituida;

5 R = grupo que contiene una amina primaria, una amina secundaria o un grupo funcional alcohol;

o bien

(1b) un grupo funcional de la fórmula (5) o (6):



donde

10 R = grupo funcional que contiene una amina primaria, una amina secundaria o un alcohol;

y con (2) al menos un monómero de ácido graso que comprende al menos una función reactiva, un dímero de ácidos grasos idénticos o diferentes y/o un trímero de ácidos grasos idénticos o diferentes, preferiblemente un dímero o un trímero de ácidos grasos, un derivado de ácido graso tal como un éster de ácido graso o un hidrocloreuro de ácido graso.

15 Más particularmente, el polímero supramolecular utilizable según la invención se deriva de la reacción entre la 2-aminoetilimidazolidin-2-ona (UDETA) y/o 3-amino-1,2,4-triazol y una mezcla que contiene:

- de 51 % a 100 % en peso de uno o varios dímeros de ácidos grasos idénticos o diferentes y/o de uno o varios trímeros de ácidos grasos idénticos o diferentes; y
- de 0 a 49 % en peso de uno o varios monómeros de ácidos grasos idénticos o diferentes y/o de uno o varios oligómeros superiores de ácidos grasos idénticos o diferentes. Un oligómero superior de ácido graso tiene una masa molecular mayor que el trímero de ácido graso correspondiente. Se trata del tetrámero, pentámero, etc. de dicho ácido graso.

Los enlaces de hidrógeno en el polímero supramolecular se forman entre dos funciones idénticas o diferentes elegidas entre las funciones (1) a (6). Los átomos de carbono sobre las fórmulas (1) a (6) pueden estar sustituidos.

25 Algunas moléculas que contienen al menos una unidad (1) a (4) anteriores y al menos una función de amina primaria o secundaria o alcohol comprenden unidades que corresponden a la reacción de la urea con un compuesto que contiene funciones NH₂ o NH separadas por 2 o 3 átomos de carbono y más exactamente a la reacción de la urea con alquilenaminas, aminas, aminoalcoholes o amidas. Se pueden citar, por ejemplo, las moléculas que comprenden las unidades (1) que provienen de la reacción de la urea con una polialquilenamina como, por ejemplo:

- la molécula UDETA: 2-aminoetilimidazolidin-2-ona o 1-(2-aminoetil)-imidazolidin-2-ona derivada de la reacción de la urea con la dietilentriamina (DETA);
- la molécula UTETA: 1-(2-[(2-aminoetil)amino]etil)imidazolidin-2-ona derivada de la reacción de la urea con la trietilentetramina (TETA); y

- la molécula UTEPA: 1-(2-{2-[(2-aminoetilamino)etil]imidazolidin-2-ona derivada de la reacción de la urea con la tetraetilenpentamina (TEPA).

Se pueden citar como otros ejemplos de moléculas que contienen al menos una unidad (1) a (5) anteriores y al menos una función de amina primaria o secundaria o alcohol, las obtenidas de la reacción de la urea o de la tiourea con:

- diferentes poliaminas tales como dipropilentriamina, di(1,2-butilen)triamina, di-(2,3-butilen)triamina, N-metildietilentriamina, N-etildietilentriamina, trietilentetramina;
- aminoalcoholes tales como etanolamina, propanolamina, 2-[(2-aminoetil)amino]etanol.

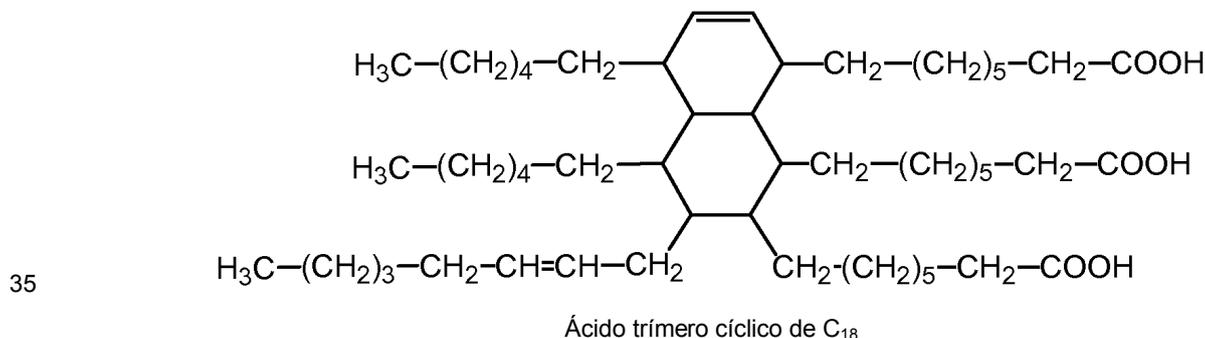
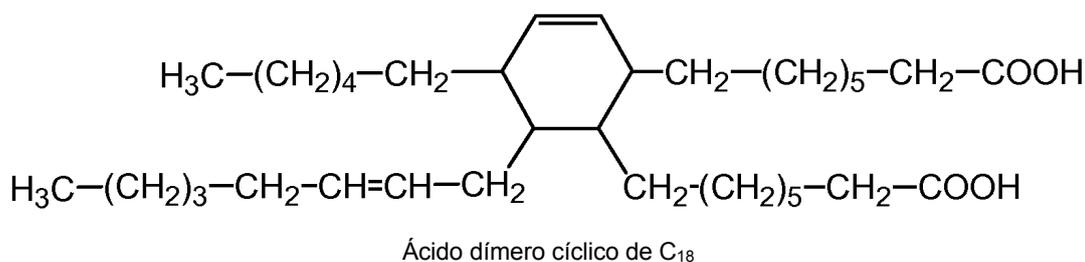
Los ácidos grasos utilizados para esta reacción pueden ser saturados o insaturados con al menos 5 átomos de carbono, como por ejemplo los monoácidos lineales láurico, mirístico, oleico, esteárico, linoleico, linolénico, los monoácidos ramificados como el ácido 2-etilhexanoico, los diácidos lineales como por ejemplo el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebáico, undecanodioico, dodecanodioico, brasílico, tetradecanodioico, pentadecanodioico, tápsico u octadecanodioico, los diácidos ramificados como el ácido 3,3-dimetilglutárico y de manera preferida las mezclas de ácidos grasos dímeros y trímeros resultantes de la oligomerización de ácidos grasos insaturados de origen vegetal como por ejemplo los ácidos undecilénico, miristoleico, palmitoleico, oleico, linoleico, linolénico, ricinoleico, eicosenoico o docosenoico (que se encuentran especialmente en los aceites de pino, de colza, maíz, girasol, soja, semillas de uva y jojoba) o de origen animal como por ejemplo, los ácidos eicosapentaenoico o docosahexaenoico (que se encuentran en los aceites de pescado).

Como ejemplos preferidos de ácidos grasos se pueden citar los ácidos grasos que contienen moléculas insaturadas, por ejemplo de tipo oleico y que han sido oligomerizados por una reacción de condensación sobre los dobles enlaces, llevando así a mezclas esencialmente constituidas por dímeros y trímeros. Por dímeros o trímeros de ácidos grasos se entienden los oligómeros de 2 o 3 monómeros, idénticos o diferentes.

De forma ventajosa, estos ácidos grasos, saturados o insaturados, comprenden de 12 a 100 átomos de carbono y de forma aún más ventajosa entre 24 y 90 átomos de carbono.

Las mezclas de oligómeros de ácidos grasos contienen, en general, una cierta tasa de dímeros y trímeros de ácidos grasos. La proporción de ácidos grasos monómeros y de oligómeros superiores de ácidos grasos (tetrámero, pentámero, etc.) es menor con respecto a la proporción de dímeros de ácidos grasos y trímeros de ácidos grasos. Además, la relación de dímeros/trímeros de ácidos grasos tiene alguna influencia sobre las propiedades de los polímeros en cuanto a la tasa de cristalinidad y/o la velocidad de cristalización.

Se pueden citar como ejemplos de dímeros, los dímeros cíclicos o los dímeros lineales, entre estos los procedentes de ácidos grasos con 18 átomos de carbono, denominados ácidos C₁₈.



Una mezcla preferida de oligómeros de ácidos grasos contiene dímeros, trímeros y monómeros de ácidos grasos C₁₈ (lineales o cíclicos), con una composición mayoritaria de dímeros y trímeros y una minoría de monómeros. Una mezcla preferida comprende:

- de 0,1 % a 40 % en masa, preferiblemente de 0,1 % a 10 % en masa de monómeros de ácidos grasos idénticos o diferentes;
 - de 0,1 % a 99 % en masa, preferiblemente de 18 % a 98 % en masa de dímeros de ácidos grasos idénticos o diferentes;
- 5
- de 0,1 % a 85 % en masa, preferiblemente de 2 % a 70 % en masa de trímeros de ácidos grasos idénticos o diferentes.

Se pueden citar, como ejemplos de mezclas de dímeros/trímeros de ácidos grasos (% en peso):

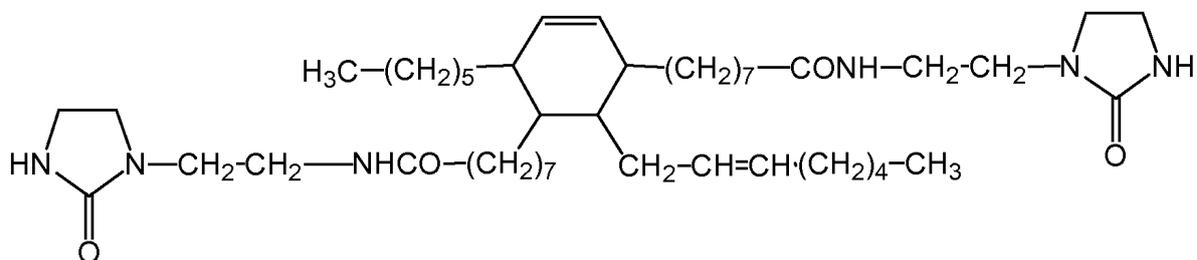
- Pripol® 1017 de Uniqema, mezcla de 75-80 % de dímeros y de 18-22 % de trímeros con aproximadamente 1-3 % de ácido graso monómero;
- 10
- Pripol® 1048 de Uniqema, mezcla de 50/50 % de dímeros/trímeros;
 - Pripol® 1013 de Uniqema, mezcla de 95-98 % de dímeros y de 2-4 % de trímeros con un máximo de 0,2 % de ácido graso monómero;
 - Pripol® 1006 de Uniqema, mezcla de 92-98 % de dímeros y de un máximo de 4 % de trímeros con un máximo de 0,4 % de ácido graso monómero;
- 15
- Unidyme® 60 de Arizona Chemicals, mezcla de 33 % de dímeros y de 67 % de trímeros con menos de 1 % de ácido graso monómero;
 - Unidyme® 40 de Arizona Chemicals, mezcla de 65 % de dímeros y de 67 % de trímeros con menos de 1 % de ácido graso monómero;
- 20
- Unidyme® 14 de Arizona Chemicals, mezcla de 94 % de dímeros y de menos de 5 % de trímeros y otros oligómeros superiores con aproximadamente 1 % de ácido graso monómero;
 - Empol® 1008 de Cognis, mezcla de 92 % de dímeros y de 3 % de oligómeros superiores esencialmente trímeros con aproximadamente 5 % de ácido graso monómero;
 - Empol® 1018 de Cognis, mezcla de 81 % de dímeros y de 14 % de oligómeros superiores esencialmente trímeros con aproximadamente 5 % de ácido graso monómero; y
- 25
- Radiacid® 0980 de Oleon, mezcla de aproximadamente 18 % de dímeros y de 82 % de trímeros.

Los polímeros supramoleculares utilizados en esta invención también pueden ser el resultado de la reacción de las estructuras (1) a (6) con derivados de ácidos grasos como por ejemplo ésteres de ácidos grasos o hidroclouros de ácidos grasos. Un éster de ácido graso preferido es el éster metílico de un ácido graso, en particular el éster metílico de un dímero de ácido graso o de una mezcla de oligómeros de ácidos grasos como se ha descrito anteriormente.

30

Un ejemplo de cloruro de ácido graso es el cloruro de sebacoílo.

Como ejemplo de polímero supramolecular semicristalino de esta invención, se puede citar el polímero con la siguiente estructura, que ha sido obtenido por la reacción del ácido graso dímero y UDETA:



Se pueden citar como otros ejemplos de polímeros supramoleculares según la invención:

- 35
- El Supra 1008 derivado de la reacción entre Empol®1008 y UDETA;
 - El Supra1060 derivado de la reacción entre Unidyme® 60 y UDETA;
 - El Supra 1060/1008 derivado de la reacción entre Empol® 1008, Unidyme® 60 y UDETA;
 - El Supra 1017 derivado de la reacción entre Pripol® 1017 y UDETA;

- El Supra 1048 derivado de la reacción entre Pripol® 1048 y UDETA;
- El Supra 1014 derivado de la reacción entre Unidyme® 14 y UDETA; y
- El Supra 0980 derivado de la reacción entre Radiacid® 0980 y UDETA.

5 Otra variable en la síntesis de estos polímeros supramoleculares semicristalinos que puede tener una influencia sobre las propiedades termomecánicas del polímero supramolecular, así como de la composición bituminosa que lo contiene, es la proporción estequiométrica entre las moléculas que contienen al menos una unidad (1) a (6) y las moléculas de ácido graso (ácido graso monómero, dímero de ácido graso, trímero de ácido graso, oligómeros superiores de ácido graso y sus mezclas), que han sido utilizadas para su síntesis.

10 Así, por ejemplo, en el caso de la molécula de UDETA, el número de funciones aminas reactivas con las funciones ácidas del ácido graso utilizado, se puede ajustar de manera que se sitúe en las proporciones estequiométricas, es decir, una amina (o una molécula de UDETA) para cada grupo ácido o si no, en proporciones no estequiométricas, es decir en falta o en exceso de amina (y por lo tanto, de UDETA) con respecto a los grupos ácidos. Por ejemplo, la relación entre el número de unidades (1) a (5) y el número de grupos ácidos de los ácidos grasos monómeros, de los dímeros de ácidos grasos y/o de los trímeros de ácidos grasos está comprendida entre 0,5 y 2.

15 Los polímeros supramoleculares preferidos en esta invención, que resultan de la reacción de UDETA con una mezcla de ácidos grasos (que contiene dímeros y trímeros) son generalmente semicristalinos con temperaturas de fusión comprendidas entre 30 °C y 150 °C y temperaturas de transición vítrea entre -50 °C y 30 °C.

20 Las composiciones bituminosas que comprenden polímeros supramoleculares no cristalinos con propiedades elásticas como las descritas en el documento WO 2006/0874575 también están dentro del alcance de la presente invención.

Otro aspecto de la invención se refiere a las composiciones bituminosas que comprenden:

- i) al menos un ligante bituminoso,

-ii) al menos un tensioactivo de la fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente

y/o

25 una composición biodegradable tal como la descrita anteriormente, y

- iii) una estructura supramolecular formada por el ensamblaje de polímeros convencionales con ayuda de enlaces físicos, estando injertados los polímeros convencionales con al menos un grupo funcional por polímero, grupo capaz de interactuar a través de enlaces de hidrógeno,

30 - iv) y eventualmente uno o varios componentes A1, B1, C1, D1, E1, F1, G1, H1, I1, J1, K1 tales como se han definido anteriormente.

El polímero convencional puede ser lineal, ramificado o reticulado químicamente. Se entiende por polímeros convencionales los formados por moléculas que comprenden dos o más monómeros, idénticos o no, unidos por enlaces covalentes, y que tienen una masa molar de al menos 500 Dalton. Preferiblemente, el grupo funcional injertado sobre tales polímeros es UDETA.

35 Alternativamente, la composición puede comprender un compuesto de la fórmula (A) y/o (B) y/o (C) y/o (D) y/o uno o varios productos de reacción brutos descritos anteriormente que contienen una de estas composiciones (A), (B), (C), (D) tales como los descritos anteriormente en lugar de o además del tensioactivo de la fórmula (I) y/o de la composición biodegradable.

40 Además, se puede añadir agua, en las proporciones descritas anteriormente con el fin de obtener emulsiones bituminosas, que comprenden al menos una estructura supramolecular tal como la definida anteriormente.

No se saldría del alcance de la presente invención por la adición, en el conjunto de las composiciones bituminosas anhidras o en forma de emulsión descritas en la presente descripción, de tensioactivos aniónicos, catiónicos o anfóteros, como por ejemplo los que contienen grupos funcionales químicos de aminas, amidoaminas, imidazolininas, ésteres fosfóricos, ácidos grasos y mezclas de estos productos.

45 La dosis de polímero supramolecular en las composiciones bituminosas de la presente invención está comprendida en el intervalo de 0,05 % a 20 % en masa con respecto al betún asfáltico.

Preferiblemente, el contenido de aditivo utilizado de la fórmula (I), (A), (B), (C), (D), A1, B1, C1, D1, E1, F1, G1, H1, I1, J1, K1 en las composiciones bituminosas varía de 0,05 a 1 % en peso, con respecto al peso del ligante bituminoso.

Los componentes, composiciones o los componentes de estas composiciones cuando pueden existir en un estado separado según la invención, se pueden introducir en el ligante caliente a todos los niveles, juntos o de manera separada, en forma sólida, líquida, dispersada especialmente en agua, en solución especialmente con agua: en el tanque de betún asfáltico, por inyección en línea en el betún asfáltico, en el amasador que contiene los granulados antes, durante o después de la adición del betún asfáltico.

Además, los productos bituminosos que comprenden, entre otros, granulados, como por ejemplo los recubrimientos en frío, y fabricados a partir del tensioactivo o de las composiciones según la invención, presentan una excelente adhesividad entre el betún asfáltico y los granulados. La superficie de carreteras realizada a partir de dicho recubrimiento en frío presenta una buena resistencia al mismo tiempo que es capaz de responder a las diversas exigencias a que pueda ser objeto deformándose ligeramente.

Los ligantes anhidros según la invención, que comprenden como activador de adhesividad el tensioactivo de la fórmula (I) presentan características al menos iguales y, a veces superiores a los mejores productos de referencia en calidad de activadores de adhesividad en las aplicaciones viarias. Los tensioactivos según la invención son por ejemplo, de tipo ésteres grasos de colina y se pueden obtener por síntesis a partir de productos derivados del petróleo, pero también a partir de productos totalmente renovables. Estas composiciones son además mucho menos sensibles a la naturaleza de los granulados que los productos aminados presentes en el mercado que a menudo requieren una adaptación de la fórmula a cada cambio en la naturaleza de los granulados.

Las composiciones bituminosas descritas en la presente invención se pueden utilizar en todos los procedimientos de fabricación de recubrimientos, tales como los que utilizan la adición de emulsiones bituminosas, la adición de betunes asfálticos anhidros, o uno de los numerosos procedimientos "templados" o "semi-templados" (en los que la temperatura de fabricación está por encima de la temperatura ambiente y por debajo de la temperatura de fabricación de los recubrimientos en caliente), como las técnicas de espumado de betún asfáltico, descritas por ejemplo, en el documento US 2008/00259714 que utiliza un equipo especial de espumado, asociado con un equipo multi-etapas de calefacción/secado/mezcla, o también como se describe en los documentos US 5.910.212 y WO 97/20890, en donde se utiliza un betún asfáltico duro combinado con una mezcla de betún asfáltico blando y de granulados, o también como en el documento US 2005/0076810, que utiliza un aditivo con alta capacidad de desorción, o también como se describe en el documento EP 1.469.038, en el que una parte de los granulados se calienta y se seca, y se mezcla con el betún asfáltico y después se mezcla con los granulados húmedos, o también en el documento US 2006/00236614 en donde, los granulados se calientan, se secan y se mezclan con el betún asfáltico, siendo la etapa de secado de tal modo que una parte de la humedad inicial de los granulados permanece, o también en el documento WO 07/112335 que utiliza una dispersión de agua en el betún asfáltico con tensioactivos específicos, o también en el documento US 6.588.974, que utiliza una parafina de Fischer-Tropsch añadida al betún asfáltico, en asociación, o en sustitución parcial o total del betún asfáltico.

La invención se ilustrará ahora con ayuda de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: Síntesis de mesilato de 9-octadecenoato de colina

En un reactor de vidrio previamente secado de 1000 cm³, provisto de una agitación mecánica eficaz, calefacción, refrigerante, embudo de decantación para sólidos, un sistema de inertización con nitrógeno, un sistema de evacuación/desprendimiento de HCl, se cargan 60 g (0,625 moles) de ácido metanosulfónico al 99 %. Se agita el medio de reacción a temperatura ambiente. Después, se añaden 69,75 g (0,5 moles) de cloruro de colina.

A medida que avanza la adición, se desprende el HCl que está atrapado y se obtiene al final un líquido incoloro. Se desconecta la trampa de HCl y se instala un embudo de decantación. Se añaden entonces 214 g (0,756 moles) de ácido oleico. El medio de reacción se lleva con agitación a 120-140 °C. Después se somete gradualmente el conjunto a vacío para destilar el agua formada. Cuando no salga más agua entre 2 h y 5 h, se vuelve a la presión atmosférica, se enfría y se vacía el reactor en caliente.

Después de análisis, se obtiene un rendimiento en mesilato de 9 octadecenoato de colina del 88 % con respecto al cloruro de colina.

El producto obtenido se puede utilizar tal cual para las aplicaciones mencionadas en esta invención.

Ejemplo 2: Síntesis del mesilato del éster de colina de ácido dímero

Según un modo operatorio similar al del ejemplo 1, se cargan 60 g (0,625 moles) de ácido metanosulfónico al 99 %. Se agita el medio de reacción a temperatura ambiente. Después, se añaden 69,75 g (0,5 moles) de cloruro de colina.

De una manera similar al ejemplo 1, después de desgasificación y atrapamiento de HCl e instalación de un embudo de decantación, se añaden 200 g (0,35 moles) de ácido dímero Pripol 1013 de Uniqema. Se lleva el medio de reacción con agitación a 120-140 °C. Después de poner a vacío y cuando no salga más agua (después de aproximadamente 2 horas a 5 horas), se vuelve a la presión atmosférica, se enfría y se vacía el reactor en caliente.

Después de análisis, se obtiene un rendimiento en éster del 80 % con respecto al cloruro de colina. El producto se utiliza tal cual para las aplicaciones contempladas en la presente invención.

Ejemplo 3: Síntesis de mesilato del éster de colina de un ácido dímero de C₂₁

5 De manera similar al modo operatorio descrito en el ejemplo 1, se cargan 30 g (0,313 moles) de ácido metanosulfónico al 99 %. Se agita el medio de reacción a temperatura ambiente. Después se añaden 34,9 g (0,25 moles) de cloruro de colina.

10 Después de desgasificación y atrapamiento de HCl e instalación de un embudo de decantación, se añaden 71,1 g (0,188 moles) de ácido dímero de C₂₁ (Admergin C21, Hobum). Se lleva el medio de reacción con agitación a 120-140 °C. Después se pone a vacío y cuando no salga más agua (después de aproximadamente 2 horas a 5 horas), se vuelve a la presión atmosférica, se enfría y se vacía el reactor en caliente.

Después de análisis, se obtiene un rendimiento en éster del 58 % con respecto al cloruro de colina. El producto obtenido se utiliza tal cual para las aplicaciones contempladas en la presente invención.

Ejemplo 4: Síntesis de mesilato de oleato de colina a partir de anhídrido mixto

15 De manera similar al modo operatorio descrito en el ejemplo 1, se cargan [48 g (0,5 moles) de ácido metanosulfónico al 99 %. Se agita el medio de reacción a temperatura ambiente. Después se añaden 69,75 g (0,5 moles) de cloruro de colina.

20 Después de desgasificación y atrapamiento de HCl e instalación de un embudo de decantación, se añaden entonces 162,5 g (0,5 moles) de anhídrido mixto preparado previamente a partir de ácido oleico técnico y de cloruro de acetilo o de anhídrido acético. Se lleva el medio de reacción con agitación a 120-140 °C. Después se pone progresivamente el conjunto a vacío de manera que se destile el ácido acético formado. Cuando cese la destilación al cabo de aproximadamente 2 horas, se vuelve a la presión atmosférica, se enfría y se vacía el reactor en caliente.

Después de análisis, se obtiene un rendimiento en éster del 90 % con respecto al cloruro de colina. El producto se utiliza tal cual para las aplicaciones contempladas en la presente invención.

Ejemplo 5: Ejemplo de aplicación en una emulsión bituminosa

25 El objetivo es realizar aquí emulsiones de betún asfáltico denominadas "de ruptura rápida" para aplicaciones de extensión en carreteras tales como los enlucidos superficiales y las capas de adherencia y otros.

30 A partir de un betún asfáltico parafínico 160/220 Total Donges, se ha fabricado una emulsión al 65 % de betún asfáltico con 3,8 kg/t del producto obtenido en el ejemplo 1 y de aquí en adelante denominado LPL856. El pH de la fase acuosa se ajustó a 2 antes de la emulsificación con un poco de ácido clorhídrico. El aparato utilizado para fabricar la emulsión es un grupo de laboratorio de marca Emulbitume equipado con un molino coloidal de tipo Atomix C.

35 Los resultados de las caracterizaciones de las principales propiedades de esta emulsión se dan en la tabla que sigue, en comparación con las propiedades obtenidas para una emulsión de referencia para esta aplicación convertida en Emulsamine L60® (tensoactivo comercializado por la compañía CECA) (2 kg/t). Se citan para comparación los resultados obtenidos con el tensoactivo del ejemplo 2 del documento FR 2869913. Se ve claramente aquí que los resultados están perfectamente en línea con lo que se espera de una emulsión para extensión, esto es, un bajo índice de ruptura.

FÓRMULA*		65/2/2	65/2/2	65/2/2
FASE AGLUTINANTE	NATURALEZA	BETUN ASFALTICO 160/220 Total (06R090)		
	Cantidad (kg/T)	650		
FASE ACUOSA	Emulsionante	Emulsamine L60	Tensoactivo según el Ejemplo 1 (LPL 656)	Tensoactivo según Ej. 2 del documento FR 2.869.913 (LPL 796)
	Cantidad (kg/T)	2	3,8	4,1
ÁCIDO HCl	Cantidad (kg/T)	1,28	1,3	0,6
pH de JABÓN		2	2	2
Condiciones de FABRICACION	T °C DE BETÚN T	140		
	°C DE JABÓN	45		
	Caudal Atomix	70 L/h		

RETENIDO a 500 µm en o/oo		1	0	0
pH DE LA EMULSIÓN		4,1	2,7	2,3
VISCOSIDAD BRTA 4 mm (40 °C)		7 s	8 s	9 s
GRANULOMETRÍA diámetro medio (µm)		13	9	11
INDICE DE RUPTURA		70	50	40
Adhesividad agua hirviente	Caliza	70 %	100 %	10 %
	Sílico-caliza	100 %	100 %	95 %

- El residuo de 500 µm se mide según la norma EN 1429 a las 24 horas.
- El índice de ruptura se mide con relleno Sikaísol según el modo operatorio descrito en la norma EN13075-1.
- La prueba de adhesividad se realiza según un modo operatorio que consiste en evaluar visualmente el porcentaje de superficie todavía recubierta por el betún asfáltico después de un paso durante 5 minutos en agua hirviente de los granulados 6/10 recubiertos con la emulsión y secados. Los granulados calizos son de la cantera Rascalat en Millau, y los sílico-calizos son de la cantera Bonnefond en Abjat.
- El análisis granulométrico de la emulsión se realiza con ayuda de un granulómetro láser Coulter LS230. Los coeficientes tomados para los cálculos son (1,62, 0,005) para el betún asfáltico y 1,332 para el agua. Los valores dados en el texto como diámetro medio de la emulsión corresponden a la mediana dada por el aparato, es decir la dimensión que divide exactamente la población de los glóbulos de betún asfáltico en dos mitades iguales.

Ejemplo 6: Emulsificación del betún asfáltico en función de la dosis y de la composición utilizada

Las siguientes emulsiones se fabrican con ayuda de un grupo de laboratorio Emulbitume equipado con un molino coloidal Atomix C. Se trata de realizar emulsiones para extensión de tipo C65B3 según la norma EN 13808: 2005. El contenido másico en betún asfáltico es del 65 %. El betún asfáltico utilizado es un betún asfáltico parafínico de penetrabilidad 160/220 suministrado por la compañía Total y procedente de la refinería de Donges. La fase acuosa se prepara mezclando la cantidad de tensioactivo necesaria para obtener la dosis prevista en la emulsión y el agua a 45 °C. El pH de la fase acuosa se ajusta a continuación a 2 con ácido clorhídrico. La temperatura del betún asfáltico durante la emulsificación es de 140 °C.

Los tensioactivos utilizados en estos ensayos son productos de reacción brutos derivados de la reacción de ácido oleico con cloruro de colina según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 de la presente solicitud. Las composiciones másicas determinadas por análisis son las siguientes:

	Lote 1	Lote 2
Mesilato de 9-octadecenoato de colina	56 %	66,5 %
Ácido oleico	31,5 %	26,1 %
Ácido metanosulfónico (AMS)	6,8 %	5,2 %
Mesilato de colina	5,6 %	2,3 %

Los resultados de caracterización de las principales propiedades de estas emulsiones se dan en la siguiente tabla con ejemplos de las recomendaciones adaptadas del libro "Les émulsions de bitume", editado por la revista general de carreteras y aeródromos (RGRA) en nombre de la Union des Syndicats des Industries routières françaises (USIRF) routes de France, section SFERB:

Tensioactivo	Recomendaciones	Lote 1	Lote 2	Lote 2	Lote 2
Dosis en la emulsión kg/t	/	4,4	3,7	3	2
Contenido másico de ligante (%)	63 - 67	64,8	65,3	65,1	64,9
Residuo en tamiz de 0,5 mm (%)	< 0,1	0,02	0,005	0,03	0,007
Pseudoviscosidad STV 4 mm (25 °C)	12 – 65 s	14 s	15 s	16 s	14 s
IREC (índice de ruptura)	35 – 70	45	50	60	55
Capacidad de almacenaje (7 días) del residuo en tamiz de 0,5 mm (%)	< 0,2	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

ES 2 526 214 T3

Adhesividad agua hirviendo (%) granulados calizos	≥ 75	90	100	100	75
Adhesividad agua hirviendo (%) granulados graníticos	≥ 75	100	100	100	100

El contenido másico de ligante se mide con ayuda de una balanza Mettler de halógeno. El residuo en tamiz de 0,5 mm, se mide según la norma EN 1429 después de 24 horas y a los 7 días

El IREC se mide con el relleno Sikaisol según el modo operatorio descrito en la norma EN 13075-1.

- 5 El ensayo de adhesividad se realiza según un modo operatorio que consiste en evaluar visualmente según los mismos criterios que la norma EN 13614 el porcentaje de superficie todavía recubierta con betún asfáltico después de un paso durante 5 minutos en agua hirviendo de los granulados 6/10 recubiertos con la emulsión y secados. Los granulados calizos son de la cantera Rascalat en Millau, y los granitos son de la cantera Bonnefond en Abjat.

Ejemplo 7: Ensayo comparativo de emulsificación para emulsión de extensión

- 10 Este ensayo comparativo de emulsificación para emulsión de extensión se efectúa con un tensioactivo ampliamente extendido para este tipo de aplicación, Emulsamine L60 comercializado por la compañía CECA, con respecto al tensioactivo según la invención "Lote 2" del ejemplo 3.

- 15 Las siguientes emulsiones se fabrican con ayuda de un grupo de laboratorio Emulbitume provisto de un molino coloidal Atomix C. Se ha intentado realizar las emulsiones de extensión de tipo C65B2 según la norma EN 13808: 2005. El contenido másico de betún asfáltico es del 65 %. El betún asfáltico utilizado es un betún asfáltico parafínico de penetrabilidad 160/220 suministrado por la compañía Total y proveniente de la refinería de Donges. La fase acuosa se prepara mezclando la cantidad de tensioactivo necesaria para obtener la dosis prevista en la emulsión y el agua a 45 °C. El pH de la fase acuosa se ajusta a continuación a 2 con ácido clorhídrico. La temperatura del betún asfáltico durante la emulsificación es de 140 °C.

- 20 Los resultados de caracterización de las principales propiedades de estas emulsiones se dan en la siguiente tabla con ejemplos de las recomendaciones adaptadas del libro "Les émulsions de bitume", editado por la revista general de carreteras y aeródromos (RGRA) en nombre de la Union des Syndicats des Industries routières françaises (USIRF) routes de France, section SFERB:

Tensioactivos	Recomendaciones	Emulsamine L60	Lote 2
Dosis en la emulsión kg/t	/	2	2
Contenido másico de ligante (%)	63 - 67	65,1	64,9
Residuo en tamiz de 0,5 mm (%)	< 0,1	0,08	0,007
Pseudoviscosidad STV 4 mm (25 °C)	12 – 65 s	13 s	14 s
IREC (índice de ruptura)	< 80	70	55
Capacidad de almacenaje (7 días) del residuo en tamiz de 0,5 mm (%)	< 0,2	> 0,01	> 0,01
Adhesividad agua hirviendo (%) granulados calizos	≥ 75	75	75
Adhesividad agua hirviendo (%) granulados graníticos	≥ 75	100	100

- 25 El contenido másico de ligante se mide con ayuda de una balanza Mettler de halógeno. El residuo en tamiz de 0,5 mm, se mide según la norma EN 1429 después de 24 horas y a los 7 días

El IREC se mide con el relleno Sikaisol según el modo operatorio descrito en la norma EN 13075-1.

- 30 El ensayo de adhesividad se realiza según un modo operatorio que consiste en evaluar visualmente según los mismos criterios que la norma EN 13614 el porcentaje de superficie todavía recubierta con betún asfáltico después de un paso durante 5 minutos en agua hirviendo de los granulados 6/10 recubiertos con la emulsión y secados. Los granulados calizos son de la cantera Rascalat en Millau, y los granitos son de la cantera Bonnefond en Abjat.

Ejemplo 8: Fabricación de una emulsión de recubrimiento para aplicación en grava-emulsión

- 35 La siguiente emulsión se fabrica con ayuda de un grupo de laboratorio Emulbitume provisto de un molino coloidal Atomix C. El contenido másico de betún asfáltico es del 62 %. El betún asfáltico utilizado es idéntico al del ejemplo 7. La fase acuosa se prepara mezclando la cantidad de tensioactivo según la invención de tipo "Lote 2" necesaria para

obtener una dosis final en la emulsión de 15 kg/t y agua a 45 °C. . El pH de la fase acuosa se ajusta a continuación a 2 con ácido clorhídrico. La temperatura del betún asfáltico durante la emulsificación es de 140 °C.

El granulado es un sílico-calizo eruptivo de la cantera "Carceller" en La Rouquié y el reparto de las fracciones es el siguiente:

- 5
- 0/2: 40 %
 - 2/6: 15 %
 - 6/10: 45 %

10 El recubrimiento se realiza con 5 ppc (partes por ciento) de agua y 6,8 ppc de emulsión, a mano con una espátula de metal en una escudilla sobre aproximadamente 1 kg de granulados. El recubrimiento después de 20 segundos de amasado es total. El recubrimiento presenta una buena maniobrabilidad.

Ejemplo 9: Fabricación de una emulsión de recubrimiento con un co-tensioactivo no iónico para aplicación en grava-emulsión caliza

15 En aplicación de grava-emulsión, siendo la tasa de emulsión para el recubrimiento relativamente baja, el recubrimiento de los granulados calizos se considera como particularmente delicado. Se recurre a menudo a tensioactivos no iónicos cuya ruptura está mal controlada y que conducen a las aguas de ruptura sales o contaminaciones de los arceles si sobreviene la lluvia después de las obras. La resistencia mecánica al agua del recubrimiento es a menudo crítica

20 Las siguientes emulsiones se fabrican con ayuda de un grupo de laboratorio Emulbitume provisto de un molino coloidal Atomix C. El contenido másico de betún asfáltico es del 60 %. El betún asfáltico utilizado es idéntico al del Ejemplo 7. La fase acuosa se prepara mezclando la cantidad de emulsionante de tensioactivo necesaria para obtener la dosis prevista en la emulsión y el agua a 45 °C. El pH de la fase acuosa se ajusta a continuación a 2 con ácido clorhídrico. La temperatura del betún asfáltico durante la emulsificación es de 140 °C.

Composición de las fórmulas emulsificantes utilizadas para fabricar las emulsiones:

A/Stabiram 3070® (tensioactivo comercializado por la compañía CECA);

25 B/Stabiram 3070®/tensioactivo según la invención del tipo "Lote 2" (relación másica 70/30);

Composición granular del recubrimiento 0/10 sobre granulados calizos "Batireg" de Villeseque:

- 0/6: 60 %
- 6/10: 40 %

Tensioactivo	A	B
Dosis en la emulsión (kg/t)	14	14
Calidad de recubrimiento (%)	90	100
Resistencia del recubrimiento a la disgregación (%)	80	90
Calidad del agua de ruptura	Sucia	Limpia
Resistencia al agua	Débil	Media

30 La calidad del recubrimiento se evalúa en una muestra de aproximadamente 1 kg de recubrimiento fabricado en una escudilla siguiendo estas proporciones: 1 parte de granulados reconstituidos secos + 8 ppc (partes por ciento) de agua + 7 ppc de emulsión. Después, se evalúa el porcentaje de superficie del granulado cubierta por el betún asfáltico después de 20 segundos de amasado.

35 La resistencia a la disgregación del recubrimiento se evalúa triturando con la mano durante aproximadamente un minuto en la escudilla del recubrimiento después de almacenamiento durante 2 horas. Se evalúa entonces el porcentaje de superficie del granulado todavía cubierta con el betún asfáltico después de esta trituración.

La calidad del agua se juzga visualmente sobre el agua que se evacúa del recubrimiento durante la compactación en la prensa giratoria de cizallamiento después de 2 horas de almacenamiento.

La resistencia al agua se determina por un ensayo apropiado en el laboratorio y que consiste en comparar la resistencia mecánica de probetas de recubrimientos después de almacenamiento durante algún tiempo al aire o sumergidas en agua.

Ejemplo 10: Fabricación de una emulsión de recubrimiento para un recubrimiento almacenable

- 5 La siguiente emulsión se fabrica con ayuda de un grupo de laboratorio Emulbitume equipado con un molino coloidal Atomix C. El contenido másico en betún asfáltico fluxado es del 65 %. El betún asfáltico utilizado es un betún asfáltico parafínico de penetrabilidad 70/100 suministrado por la compañía Total y procedente de la refinería de Donges, en el cual se añade el 10 % de un fluidificante de tipo kerdane. La fase acuosa se prepara mezclando la cantidad de tensioactivo, según la invención del tipo de "lote 2", necesaria para obtener una dosis final en la emulsión de 6 kg/t y agua a 45 °C. El pH de la fase acuosa se ajusta a continuación a 2 con ácido clorhídrico. La temperatura del betún asfáltico durante la emulsificación es de 115 °C.

El granulado es un granito ruso y el reparto de las fracciones es el siguiente:

- 0/5: 10 %
- 5/10: 90 %

- 15 El recubrimiento se realiza con 2 ppc de agua y 8,5 ppc de emulsión, a mano con una espátula de metal en una escudilla sobre aproximadamente 1 kg de granulados. El recubrimiento después de 20 segundos de amasado es total. El recubrimiento es brillante con una buena maniobrabilidad. La capacidad de almacenaje es buena durante varias semanas.

Ejemplo 11: Fabricación de una emulsión de recubrimiento para hormigón bituminoso en frío

- 20 La siguiente emulsión se fabrica con ayuda de grupo de laboratorio Emulbitume equipado con un molino coloidal Atomix C. El contenido másico en betún asfáltico es del 62 %. El betún asfáltico utilizado es un betún asfáltico parafínico de penetrabilidad 160/220 suministrado por la compañía Total y procedente de la refinería de Donges. La fase acuosa se prepara mezclando la cantidad de tensioactivo según la invención del tipo "lote 2" necesaria para obtener una dosis final en la emulsión de 15 kg/t y agua a 45 °C. El pH de la fase acuosa se ajusta a continuación a 2 con ácido clorhídrico. La temperatura del betún asfáltico durante la emulsificación es de 145 °C.

El granulado es un silico-calizo aluvial de la cantera de las arenas de Garona en Grenade Saint-Jory y el reparto de las fracciones es el siguiente:

- 0/2: 40 %
- 2/6: 20 %
- 6 /10: 40 %

- 30 El recubrimiento se realiza con 5 ppc de agua y 9,2 ppc de emulsión, a mano con una espátula metálica en una escudilla sobre aproximadamente 1 kg de granulados. El recubrimiento después de 20 segundos de amasado es total. El recubrimiento presenta una buena maniobrabilidad y una cohesión temprana correcta después de la compactación.

- 35 Ejemplo 12: Medida de la adhesividad de un ligante activado con productos según la invención

El ensayo practicado aquí es un ensayo inspirado en la norma XP T66-043.

Las diferencias con la norma se sitúan a nivel de la cantidad de betún asfáltico utilizada con respecto a los granulados (6 g por 100 g de granulados) y del tratamiento después del recubrimiento que consiste en someter los granulados sumergidos a ebullición durante 5 minutos frente a 16 horas a 65 °C en la norma.

- 40 La evaluación del porcentaje de superficie todavía recubierta con una película de ligante se realiza según los criterios de la norma. El ensayo se considera positivo para un resultado ≥ 75 %.

El betún asfáltico utilizado aquí es un betún asfáltico parafínico de penetrabilidad 70/100 suministrado por la compañía Repsol.

Los granulados 6/10 utilizados son de 3 tipos diferentes:

- 45
- Una cuarcita arenisca de las canteras de Vignat;
 - Un granito de la cantera Bonnefond en Abjat;
 - Una piedra caliza de la cantera Sévigné de Rascalat.

ES 2 526 214 T3

Los activadores según la invención ensayados aquí son los productos de reacción brutos derivados de la reacción de ácido oleico con cloruro de colina según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 de la presente solicitud. Las composiciones másicas determinadas por análisis son las siguientes:

	Activador 1	Activador 2
Mesilato de 9-octadecenoato de colina	56 %	66,5 %
Ácido oleico	31,5 %	26,1 %
Ácido metanosulfónico (AMS)	6,8 %	5,2 %
Mesilato de colina	5,6 %	2,3 %

- 5 Se comparan con una activador aminado comercial de uso común, el Cecabase® 260 comercializado por la compañía CECA:

Activador	Dosis (kg/t)	Resultado del ensayo de adhesividad (%)		
		Cuarcita	Granito	Caliza
		0	50	75
Cecabase 260	2,5	90	90	90
Cecabase 260	1,5	75	90	90
Activador 1	2,5	90	90	90
Activador 2	2,5	100	100	90
Activador 2	1,5	90	90	90

Ejemplo 13: Medida de la adhesividad activa de un ligante con activador según la invención, según la norma NF T 66-061.

- 10 El betún asfáltico utilizado aquí es un betún asfáltico parafínico de penetrabilidad 70/100 suministrado por la compañía Repsol. Los activadores según la invención se utilizan a 2,5 kg/t de ligante.

Activador	Resultado del ensayo
-	Negativo
Activador 1	Positivo
Activador 2	Positivo

Ejemplo 14: Ejemplo de aplicación con activador de la adhesividad de betún asfáltico

- 15 El ensayo practicado aquí es un ensayo inspirado en la norma XP T66-043, pero que está diseñado para ser mucho más exigente.

Las diferencias con la norma se sitúan a nivel de la cantidad de betún asfáltico utilizada con respecto a los granulados (6 g por 100 g de granulados) y sobre todo del tratamiento después del recubrimiento que consiste en someter los granulados sumergidos a ebullición durante 5 minutos en agua salada a 150 g/L de NaCl frente a las 16 horas a 65 °C en el agua pura según la norma.

- 20 La evaluación del porcentaje de superficie todavía recubierta con una película de ligante se realiza según criterios visuales.

Se utilizan aquí 2 tipos de granulados 6/10 diferentes:

- Uno sílico-calizo de las cantera Poplar-lane de Tauranga (Nueva Zelanda);
- Uno calizo de la cantera Sévigné de Rascalat (Francia).

- 25 El betún asfáltico utilizado es un betún asfáltico parafínico de Repsol de penetrabilidad 70/100. El activador de adhesividad, compuesto obtenido en el Ejemplo 1 se utiliza a razón de 2,3 kg/t de betún asfáltico.

Después del ensayo, el resultado en los dos tipos de granulado es de 100 % para un valor considerado aceptable a partir del 75 % de la tasa de cobertura de los granulados por el betún asfáltico (observación visual).

Este resultado es muy bueno si tenemos en cuenta que, en las mismas condiciones y a una dosis ligeramente superior (2,4 kg/t), el tensioactivo del Ejemplo 2 del documento FR 2.869.913 da el 50 % sobre el granulado sílico-calizo y el 10 % sobre el calizo. Sin activador, los valores son de 5 % para cada uno de los granulados.

Ejemplo 15: Emulsificación de betún asfáltico con un tensioactivo de tipo diéster de colina

- 5 Una emulsión de extensión de tipo C65B3 según la norma EN 13808 (2005) se fabrica con ayuda de un aparato de laboratorio Emulbitume provisto de un molino coloidal Atomix C. El contenido másico de betún asfáltico es de 65 %. El betún asfáltico utilizado es un betún asfáltico parafínico de penetrabilidad 160/220 suministrado por la compañía Total y procedente de la refinería de Donges. La fase acuosa se prepara mezclando la cantidad de emulsionante necesaria para obtener la dosis prevista en la emulsión y el agua a 45 °C. El pH de la fase acuosa se ajusta a
- 10 continuación a 2 con ácido clorhídrico. La temperatura del betún asfáltico durante la emulsificación es de 140 °C.

El emulsionante utilizado en esta prueba es el producto de reacción bruto obtenido en el Ejemplo 3 (Lote 3). La composición másica determinada por análisis es la siguiente:

	Lote 3
(Di)éster de colina	70,4 %
(Di)ácido graso residual	9,7 %
Acido metanosulfónico (AMS)	6,8 %
Mesilato de colina	13,1 %

- 15 Los resultados de caracterización de las principales propiedades de esta emulsión (Emulsión 1) se dan en la tabla siguiente con ejemplos de las recomendaciones adaptadas del libro titulado "Les émulsions de bitume", editado por la revista general de carreteras y aeródromos (RGRA) en nombre de la Union des Syndicats des Industries routières françaises (USIRF) routes de France, section SFERB:

	Recomendaciones	Emulsión 1
Dosis de emulsionante en la emulsión kg/t	/	2,5
Contenido másico de ligante (%)	63-67	64,1
pH	/	2,4
Residuo en tamiz de 0,5 mm (%)	< 0,1	< 0,1
Pseudoviscosidad STV 4 mm (25 °C)	12-65 s	14
IREC	< 80	70
Capacidad de almacenaje (7 días) del residuo en tamiz de 0,5 mm (%)	< 0,2	< 0,1
Adhesividad al agua hirviendo (%) de granulados calizos	> o = 75	75
Adhesividad al agua hirviendo (%) de granulados de diorita	> o = 75	100
Adhesividad al agua hirviendo (%) de granulados de cuarcita	> o = 75	100

- 20 El contenido másico de ligante se mide con ayuda de una balanza Mettler de halógeno según un modo operativo apropiado, en el laboratorio. El residuo en tamiz de 0,5 mm, se mide según la norma EN 1429 a las 24 horas y a los 7 días. El IREC se mide con el relleno Sikaisol según el modo operativo descrito en la norma EN 13075-1.

- 25 El ensayo de adhesividad se realiza según un modo operativo apropiado, en el laboratorio y consiste en evaluar visualmente según los mismos criterios que la norma EN 13614 el porcentaje de superficie todavía recubierta con betún asfáltico después de un paso durante 5 minutos en agua hirviendo de los granulados 6/10 recubiertos con la emulsión y secados.

Los granulados 6/10 utilizados son los mismos que los utilizados en el Ejemplo 12.

Ejemplo 16: Fabricación de una emulsión de recubrimiento para hormigón bituminoso en frío

- 30 La siguiente emulsión se fabrica con ayuda de un aparato de laboratorio Emulbitume provisto de un molino coloidal Atomix C. El contenido másico en betún asfáltico es del 63 %. El betún asfáltico utilizado es idéntico al del Ejemplo 7. La fase acuosa se prepara mezclando la cantidad de emulsionante "lote 3" necesaria para obtener una dosis final en la emulsión de 10 kg/t y agua a 45 °C. El pH de la fase acuosa se ajusta a continuación a 2 con ácido clorhídrico. La temperatura del betún asfáltico durante la emulsificación es de 145 °C.

El granulado es una arenisca cuarcita de las canteras de Vignat y el reparto de las fracciones granulares antes del recubrimiento es el siguiente:

- 0/2: 50 %
- 2/6: 20 %
- 6/10: 30 %

5

El recubrimiento se realiza con 5 ppc de agua y 9,2 ppc de emulsión (calculado sobre la masa de granulados secos), a mano con una espátula metálica en una escudilla sobre aproximadamente 1 kg de granulados. El recubrimiento después de 20 segundos de amasado es total. El recubrimiento presenta una buena maniobrabilidad y una cohesión temprana correcta después de la compactación.

10

Ejemplo 17: Fabricación de una emulsión de recubrimiento para recubrimiento fundido en frío

La siguiente emulsión se fabrica con ayuda de un aparato de laboratorio Emulbitume provisto de un molino coloidal Atomix C. El contenido másico en betún asfáltico es del 62 %. El betún asfáltico utilizado es un betún asfáltico nafténico de penetrabilidad 70/100 suministrado por la compañía Nynas. La fase acuosa se prepara mezclando la cantidad de emulsionante "lote 3" necesaria para obtener una dosis final en la emulsión de 10 kg/t y agua a 45 °C. El pH de la fase acuosa se ajusta a continuación a 2 con ácido clorhídrico. La temperatura del betún asfáltico durante la emulsificación es de 145 °C.

15

El granulado es una arenisca cuarcita de las canteras de Vignat que forma un huso granular de tipo AISS III en 0/10 mm en el cual se añaden 0,5 ppc de cemento Portland de tipo CEM II B/LL.

20

El recubrimiento se realiza con 10 ppc de agua y 12 ppc de emulsión (calculado sobre la masa de granulados secos) a mano con una espátula metálica en una escudilla sobre aproximadamente 500 g de granulados. El tiempo de amasado observado es de 100 segundos y la apertura al tráfico de acuerdo con los criterios de la prueba de Benedict es posible al cabo de una hora de maduración.

Ejemplo 18: Producción de un recubrimiento a temperatura reducida

25

Se han fabricado sobre una central fija con un tambor secador-mezclador, un hormigón bituminoso semigranulado (BBSG) 0/10 de clase 3 en tres planchas diferentes, conteniendo las tres la siguiente fórmula granular:

- relleno calizo		4 %
- arena 0/2	riolita	35 %
- granulados 2/6	riolita	13 %
- granulados 6/10	riolita	48 %

30

El betún asfáltico utilizado es un TOTAL Azalt 35/50, de las siguientes características: penetrabilidad a 25 °C igual a 43, punto de reblandecimiento por el método de anillo y bola 50 °C. El contenido de producto bituminoso es de 6 g por 100 g de granulados. Para las dos primeras planchas, se utilizó betún asfáltico puro. Para la tercera plancha, se mezcló el betún asfáltico con el aditivo del Ejemplo 1 a una dosis de 5 kg por tonelada de betún asfáltico.

35

La adición se ha efectuado por la boca de hombre del tanque de almacenamiento dedicado al betún asfáltico. El betún asfáltico con el aditivo se ha utilizado después de 1 hora de recirculación en el tanque de almacenamiento.

Durante la producción del recubrimiento, se han mantenido las siguientes temperaturas:

- el granulado se ha calentado a 160 °C para la primera plancha y a 120 °C para las tres planchas siguientes
- el betún asfáltico en todos los casos se ha utilizado a 165 °C.

40

La extensión se ha llevado a cabo utilizando una pavimentadora asfáltica Marini MF905, cuya velocidad de avance era de 5 m/min y un compactador Dynapac CC422, cuya velocidad de avance era de 3 km/h, con un espesor de pavimento elegido para una compactación de 5 cm. El número de pases realizados ha sido de 11 bajo vibraciones de amplitud 0,8 mm y de frecuencia 51 Hz. Durante la compactación, se han mantenido las siguientes temperaturas del BBSG:

45

- sobre el betún asfáltico puro, 140 °C de media para la primera plancha y 95 °C para la segunda plancha;
- sobre el betún asfáltico con aditivo, 95 °C para la tercera plancha.

A continuación se han medido en la obra, la densidad aparente en un gammadensitómetro según la norma NF P 98-241-1, la densidad aparente por pesada hidrostática según la norma NF P 98-250. Se calculan las porosidades a

ES 2 526 214 T3

partir de las densidades aparentes gamma corregidas por las medidas de la pesada hidrostática. Las temperaturas de BBSG se midieron en el núcleo.

Naturaleza del betún asfáltico	Temperatura de los granulados durante la producción (°C)	Temperatura de BBSG al depositarse (°C)	Temperatura de BBSG a la compactación (°C)	Porosidad media (%)
Betún asfáltico puro	160	160	140	4,4
Betún asfáltico puro	120	120	95	8,3
Betún asfáltico + aditivo ejemplo 1	120	120	95	6,8

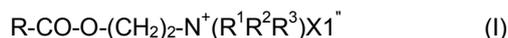
- 5 Con respecto a los límites de porosidad para los BBSG 0/10 de clase 3 que son de 4 y 8 %, el BBSG de referencia es correcto. En las mismas condiciones de compactación, el BBSG producido en condiciones térmicas de producción degradadas sin aditivo tiene una porosidad media que es superior al límite alto. La diferencia de porosidad media con respecto al BBSG de referencia se reduce mucho cuando, a pesar de las condiciones térmicas de producción degradadas, se utiliza el aditivo del Ejemplo 1 en el betún asfáltico.

REIVINDICACIONES

1. Composición bituminosa que comprende:

- al menos un ligante bituminoso, y
- al menos una composición que comprende:

5 i) de 50 % a 100 % en peso, con respecto al peso total de dicha composición, de un tensioactivo de la fórmula (I) siguiente:



en la que:

10 R es una cadena hidrocarbonada de C₄-C₃₂, preferiblemente de C₇-C₂₁, saturada o insaturada, lineal o ramificada, eventualmente hidroxilada,

R¹, R² y R³ representan cada uno, independientemente uno de otro, un radical alquilo de C₁-C₄,

X1 es un radical halógeno o mesilo,

ii) de 0 a 15 % en peso, con respecto al peso total de dicha composición, de HX1,

15 iii) de 0 a 40 % en peso, con respecto al peso total de dicha composición, de un ácido graso de la fórmula (III) R-CO-OH, y

iv) de 0 a 40 % en peso, con respecto al peso total de dicha composición, del compuesto de la fórmula (IV) HO-(CH₂)₂-N⁺(R₁R₂R₃)X1' ;

composición en la que i) + ii) + iii) + iv) representa el 100 % en peso del peso total de dicha composición.

20 2. Composición bituminosa según la reivindicación 1, en la que X1 es el radical mesilo y R¹, R² y R³ son idénticos y representan cada uno el radical metilo.

3. Composición bituminosa según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque R es una cadena derivada de ácidos grasos presentes en los aceites vegetales naturales, preferiblemente seleccionados entre el aceite de colza, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de palma, aceite de ricino, y mezclas de los mismos.

25 4. Composición bituminosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque R se deriva de un ácido graso seleccionado entre ácido oleico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido ricinoleico, ácido linoleico y mezclas de los mismos, preferiblemente R se deriva del ácido oleico.

5. Composición bituminosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque R representa un radical C_nH_{2n+x} en el que 7 < n < 21 y x es - 2, 0 o 2.

30 6. Composición bituminosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en forma de emulsión, que comprende además agua, con preferencia en cantidad comprendida entre 20 % y 60 % en peso de agua con respecto a la composición en forma anhidra.

35 7. Composición bituminosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además al menos un co-tensioactivo seleccionado entre tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos no iónicos y mezclas de los mismos.

8. Composición bituminosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además al menos un aditivo seleccionado entre:

40 ➤ A1: el producto cuya fórmula química es R-O-((CH₂CH(CH₃)O)_a-(CH₂CH₂O)_b)_cP(=O)-OH_d siendo P el átomo de fósforo, c comprendido entre 1 y 2, c + d igual a 3, a comprendido entre 0 y 3, b comprendido entre 0 y 6 y representando R una cadena hidrocarbonada que tiene de 6 a 30 átomos de carbono,

45 ➤ B1: el producto de la reacción de (di)alqu(en)ilfenoles sobre aldehídos, teniendo los aldehídos de 1 a 10 átomos de carbono y más particularmente de 1 a 5 átomos de carbono, y más particularmente el paraformaldehído o el acetaldehído, seguido de una (poli)etoxilación y/o (poli)oxipropilación, teniendo los grupos alqu(en)ilo entre 1 y 50 átomos de carbono, y preferiblemente entre 2 y 20 átomos de carbono, y más preferiblemente de 3 a 12 átomos de carbono, y pudiendo ser idénticos o diferentes en el caso de dialqu(en)ilfenoles, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 45 g/mol e inferior a 20.000 g/mol, variando el número de unidades fenólicas del producto A B1 entre 3 y 50,

- C1: copolímero de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano-epiclorhidrina (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 45 g/mol e inferior a 20.000 g/mol,
 - 5 ➤ D1: copolímero de bis(4-hidroxifenil)etano-epiclorhidrina (poli)etoxilado y/o (poli)oxipropilado, teniendo la parte formada por (poli)etoxilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 45 g/mol e inferior a 20.000 g/mol,
 - E1: copolímero de bis(4-hidroxifenil)metano-epiclorhidrina (poli)oxietilado y/o (poli)oxipropilado, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior o igual a 45 g/mol e inferior a 20.000 g/mol,
 - 10 ➤ F1: el producto de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación de un ácido alquildicarboxílico o mezcla de ácidos alquildicarboxílicos, teniendo los grupos alquilo entre 1 y 20 átomos de carbono y preferiblemente entre 1 y 10, teniendo el conjunto de las partes formadas por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior a 100 g/mol e inferior a 20.000 g/mol,
 - 15 ➤ G1: el producto de la (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación de un ácido graso cuyo número de átomos de carbono está comprendido entre 10 y 30, y más particularmente sobre el ácido graso de aceite de resina, teniendo la parte formada por (poli)oxietilación y/o (poli)oxipropilación una masa molar superior a 100 g/mol e inferior a 20.000 g/mol,
 - H1: el producto de la reacción entre el producto B1 y la mezcla de los productos F1 y G1,
 - 20 ➤ I1: sal de ácido alqu(en)il(aril)sulfónico y alqu(en)il(aril)amina, teniendo las unidades alqu(en)il(arilo) un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 30, y más particularmente la sal de ácido dodecilbencenosulfónico y amina de sebo, así como la sal de ácido dodecilbencenosulfónico y ciclohexilamina,
 - J1: sal de ácido alqu(en)il(aril)sulfónico y morfolina o pirazina o pirazolona o pirazolona o piridina o piridona o pirimidina o pirrol o pirrolidina o pirrolidona o pirrolina o toluidina o imidazol o indol o indolina u oxindol, teniendo las unidades alqu(en)il(arilo) un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 30, y más particularmente la sal de ácido dodecilbencenosulfónico y morfolina,
 - 25 ➤ K1: copolímero o copolímeros de óxido de etileno - óxido de propileno, estadísticos o en bloques, de masa molar comprendida entre 500 g/mol y 20.000 g/mol, de relación másica (óxido de etileno sobre el copolímero) comprendida entre 1 % y 70 %, solos o en mezcla con otros miembros de esta clase.
9. Composición bituminosa según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además al menos un componente capaz de formar una red supramolecular.
- 30 10. Composición bituminosa según la reivindicación 9, en la que el componente capaz de formar una red supramolecular es el polímero supramolecular derivado de la reacción entre la 2-aminoetilimidazolidin-2-ona (UDETA) y/o 3-amino-1,2,4-triazol y una mezcla que contiene:
- 35 • de 51 % a 100 % en peso de uno o varios dímeros de ácidos grasos idénticos o diferentes y/o uno o varios trímeros de ácidos grasos idénticos o diferentes; y
 - de 0 a 49 % en peso de uno o varios monómeros de ácidos grasos idénticos o diferentes y/o de uno o varios oligómeros superiores de ácidos grasos, iguales o diferentes.
11. Composición bituminosa según la reivindicación 9, en la que el componente capaz de formar una red supramolecular es una estructura supramolecular formada por el conjunto de polímeros convencionales con ayuda de enlaces físicos, estando injertados los polímeros convencionales con al menos un grupo funcional por polímero, grupo capaz de interactuar a través de enlaces de hidrógeno.
- 40 12. Utilización de una composición bituminosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para la fabricación de productos bituminosos para aplicaciones en carreteras o cubiertas impermeabilizantes, tales como por ejemplo los enlucidos o capas de adherencia, recubrimientos almacenables abiertos, grava-emulsiones o también recubrimientos densos en frío.
- 45 13. Producto bituminoso que comprende al menos una composición bituminosa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.